

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-230250

(43)Date of publication of application : 19.08.1992

(51)Int.Cl.

C07C233/05

A61L 15/00

B01J 20/26

C07C233/18

C08F226/02

(21)Application number : 03-116193

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 21.05.1991

(72)Inventor : AIZAWA TOSHIYUKI
SUZUKI NORIYUKI
NAKAMURA HITOSHI
MARUMO KUNIOMI
HOSODA KIICHI

(30)Priority

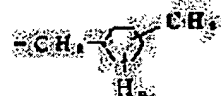
Priority number : 02230550 Priority date : 03.09.1990 Priority country : JP

(54) BIS(N-VINYLCARBOXAMIDE) COMPOUND, CROSS-LINKED POLYMER USING THE SAME, THEIR PRODUCTION AND LIQUID ABSORBENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bis(N-vinylcarboxamide), good in copolymerizability with monomers, excellent in chemical stability and suitable as a cross-linking agent capable of providing good cross-linked polymers.

CONSTITUTION: A compound, e.g. N,N'-1,3-propylenebis(N-vinylacetamide) expressed by formula I [R1 is H or methyl; R2 is 3-10C alkylene, -(CH2.CHR3.O) n-CH2.CHR3- [R3 is H or methyl; (n) is 1-4] or formula II [(m) is 0-4]]. The aforementioned compound is suitable as a cross-linking agent for producing both cross-linked polymers containing an N-vinyl compound as one component of monomers and water-swelling gels consisting essentially of an N-vinylcarboxamide compound. The resultant cross-linked polymers are chemically stable, especially good in absorption rate for a liquid in which metallic ions and organic ions coexist in the system and suitable as a liquid absorbent having wide uses in various fields and have excellent absorptivity for water and organic solvents such as alcohols.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-230250

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 233/05		7106-4H		
A 6 1 L 15/00		7108-4C		
B 0 1 J 20/26	G	8516-4G		
	D	8516-4G		
C 0 7 C 233/18		7106-4H		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-116193	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成3年(1991) 5月21日	(72) 発明者	相沢 利行 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-230550	(72) 発明者	鈴木 教之 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
(32) 優先日	平2(1990) 9月3日	(72) 発明者	中村 仁至 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス (N-ビニルカルボン酸アミド) 化合物、それをを用いた架橋重合体及びその製法並びに液体吸収剤

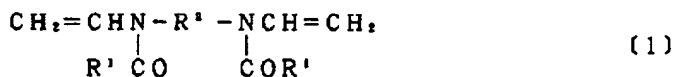
(57) 【要約】

【目的】 N-ビニルカルボン酸アミド化合物類を一成分として含む架橋重合体の製造において、単量体との共重合性が良好であり、化学的安定性に優れ、良好な架橋重合体を与えることが出来る架橋剤並びにそれから得ら*

*れる架橋重合体及び液体吸収剤を提供することを目的とする。

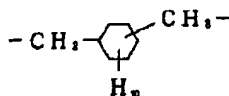
【構成】 式〔I〕:

【化1】



〔式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は炭素数3~10のアルキレン基；基-(CH₂・CHR³・O)-CH₂・CHR³- (式中、R³ は水素原子又はメチル基を示し、nは1~4の整数を示す)；基：

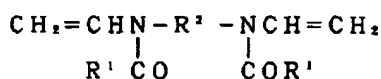
【化2】



(式中、mは0又は4を示す)〕で表わされるビス (N-ビニルカルボン酸アミド) 化合物並びにそれを架橋剤とした架橋重合体及び液体吸収剤。

【特許請求の範囲】

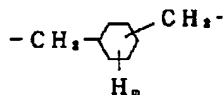
【請求項1】 式(1) :



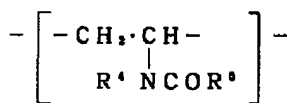
(1)

[式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は炭素数3～10のアルキレン基；基-(CH₂・CHR³・O) - CH₂・CHR³ - (式中、R³ は水素原子又はメチル基を示し、nは1～4の整数を示す)；基：

【化2】

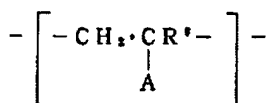


※



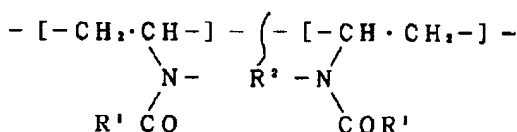
(2)

【化4】



(3)

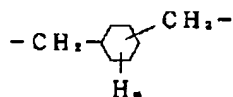
【化5】



(1')

[式中、R¹、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、R²は炭素数3～10のアルキレン基；基-(CH₂・CHR³・O) - CH₂・CHR³ - (式中、R³は水素原子又はメチル基を示し、nは1～4の整数を示す)；基：

【化6】

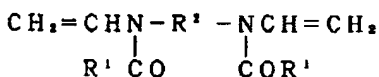


★



(2')

【化8】



(1)

(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は前記定義の通りである。)

【請求項4】 (i) (a) 式(2)で示される単量体繰り返し単位と(b)式(4)及び/又は式(5)で示される単量体繰り返し単位とをモル比[(a)/(b)]で30/

*【化1】

*

※(式中、mは0又は4を示す)で表わされるビス(N-ビニルカルボン酸アミド)化合物。

【請求項2】 (1)式(2)又は(3)で示される単量体繰り返し単位と(ii)式(1')で示される架橋剤繰り返し単位とをモル比[(1)/(ii)]で30/70～99.9999/0.0001の比率で含んでなる架橋重合体。

【化3】

10

★(式中、mは0又は4を示す)、Aは2-ケトピロリジニル基を示す。]

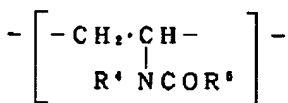
【請求項3】 式(2')で表わされる単量体又はN-ビニル-2-ピロリドンと式(1)のビス(N-ビニルカルボン酸アミド)化合物とを共重合することを特徴とする請求項2記載の架橋重合体の製造方法。

【化7】

30

70～99/1の比で含む単量体繰り返し単位と(ii)式(1')で示される架橋剤繰り返し単位とをモル比[(1)/(ii)]で30/70～99.9999/0.0001で含んでなる架橋重合体。

【化9】

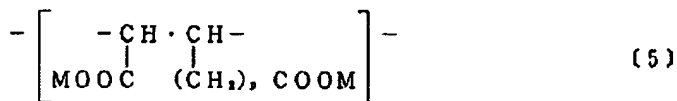


(2)

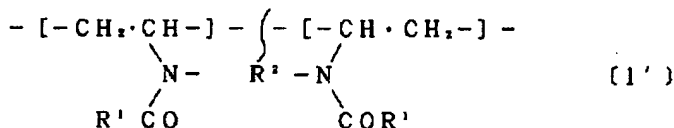
【化10】



【化11】



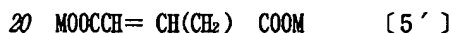
【化12】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 は前記定義の通りであり、 R' は水素原子又はメチル基を示し、 A' は基 $-\text{COOX}$ （式中、 X は水素原子、アルカリ金属、炭素数1～6のアルキル基又は水酸基、ジアルキルアミノ基若しくは第4級アンモニウム基で置換された低級アルキル基を示す）；基 $-\text{CONHY}$ （式中、 Y は水素原子又はジアルキルアミノ基、第4級アンモニウム基、スルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基を示す）；シアノ基；2-ケトピロリジニル基；低級アルコキシ基；低級アシル基；低級アシルオキシ基又はスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基を示し、 M は水素原子、アンモニウム基又はアルカリ金属、 p は0又は1を示すが、 R' がメチル基のとき、 A' はシアノ基、2-ケトピロリジニル基；低*

*級アルコキシ基；低級アシル基；低級アシルオキシ基及びスルホン酸若しくはその塩で置換された低級アルキル基ではない。]

【請求項5】 (i) (a) 式〔2'〕で表わされる単量体と(b)式〔4'〕及び/又は〔5'〕で表わされる単量体と、

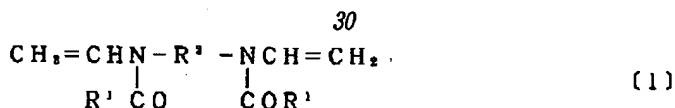


（式中、 R' 、 A' 、 M 及び p は前記定義の通りである）(ii) 式〔1〕のビス（ N -ビニルカルボン酸アミド）化合物とを共重合することを特徴とする請求項4記載の架橋共重合体の製造方法。

【化13】



【化14】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 は前記定義の通りである。）

【請求項6】 請求項2又は請求項4に記載の架橋重合体を主成分とする水又は有機溶媒に対する液体吸収剤。

【請求項7】 主鎖の平均重合度が100～500,000、架橋剤による架橋密度が1/100～1/500,000の範囲である請求項6に記載の液体吸収剤。

【請求項8】 架橋剤が下記の化合物の少なくとも一種である請求項6に記載の液体吸収剤： N 、 N' -1, 4-ブチレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -1, 6-ヘキシレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -1, 10-デシレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -3-オキサ-1, 5-ペンチレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -3, 6-ジオキサ-1, 8-オクチレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' - p -キシリレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -ジアセチル- N 、 N' -ジビニル-1, 4-ビス

-ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン。

【請求項9】 架橋剤が下記の化合物(A)の少なくとも一種及び下記の化合物(B)の少なくとも一種の複合である請求項6に記載の液体吸収剤：(A) N 、 N' -メチレンビスアクリルアミド、 N 、 N' -1, 4-ブチレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -1, 6-ヘキシレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -1, 10-デシレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -3-オキサペンチレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -3, 6-ジオキサ-1, 8-オクチレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' - p -キシリレンビス（ N -ビニルアセトアミド）、 N 、 N' -ジアセチル- N 、 N' -ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン；(B) N 、 N' -メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリ

レート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル。

【請求項10】 有機溶媒が溶媒極性パラメーター E_T 値45以上の単一液体又は E_T 値43以上の混合液体である請求項6に記載の液体吸収剤。

【請求項11】 植生地用又は人工培地の保(給)水剤としての請求項6に記載の液体吸収剤。

【請求項12】 衛生用品用の体液吸収剤としての請求項6に記載の液体吸収剤。

【請求項13】 コンクリート養生、セメント改質剤、吸湿剤等のカルシウム分を含む吸収剤としての請求項6に記載の液体吸収剤。

【請求項14】 金属塩溶液の分散剤(金属化合物との複合体形成剤)としての請求項6に記載の液体吸収剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば架橋重合体製造用の架橋剤として有用な新規なビス(N-ビニルカルボン酸アミド)化合物に関する。本発明は、また、前記新規化合物を用いて製造される、ゲル強度及び化学的安定性に優れ、その有する特性が電解質溶液による影響を受けにくく、水、アルコール及びその他の有機溶媒に対して親和性を有する新規な架橋重合体並びにその製造方法に関する。

【0002】本発明は更にN-ビニルカルボン酸アミド成分を含むホモ又はコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする水又は有機溶媒に対する液体吸収剤に関する。更に詳しくは、本発明は化学的に安定で、水及びアルコール等の有機溶媒に対して優れた吸収能を有し、特に、系内に金属イオンや有機イオンが共存する液体に対する吸収率が良く、共存するイオンの影響を受けることが少ない。また、液体を吸収した結果、自らは膨潤、ゲル化して共存する液体系を非流動化、固化せしめると共に、徐放出性、密着性を示す等架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂の優れた特徴、機能を活かし、各種分野で幅広い用途を有する液体吸収剤に関する。

【0003】

【従来の技術】架橋された重合体は、その溶媒不溶性、材料としての強度、その他の点において非架橋重合体とは異なる特殊な性質を有することが多いため、工業的に感光性樹脂、強化材料などの様々な目的で用いられる。特に近年、水溶性のポリマーが架橋された構造を有する水膨潤性ポリマー(ヒドロゲル)は、その吸水性や保水性を利用した様々な産業分野における用途において注目されている。たとえば紙おむつ等の衛生材料、生理用品、コンタクトレンズ、化粧品、塗料、接着剤、止水剤、土壌改質剤等の用途、あるいは薬物徐放制御等の医療分野での利用・研究が盛んである。また、ヒドロゲルのpH、熱、光、溶媒等に対する刺激応答性を利用した用

途分野についても研究開発が進められている。

【0004】これらの架橋された重合体は様々な方法で製造されているが、工業的にしばしば用いられる方法として、一種類又は複数種のビニル化合物を単量体としてラジカル重合等の方法で付加重合することにより重合体を得るに際し、当該ビニル化合物と共重合可能なビニル基等の官能基を複数個有する化合物(すなわち架橋剤)とを共重合させることによりポリマー鎖中に架橋点を導入する方法が典型的である。

【0005】上記の方法によりヒドロゲル又はその他の架橋重合体を製造する場合に用いられる架橋剤としては、一般に当該の単量体と共重合可能なビニル基を複数個有する化合物を用いる。そのような架橋剤として現在知られているものの例をあげれば、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の、複数個のアクリル基および/またはメタクリル基を有する化合物、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等の、1分子中に不飽和基を2個以上有する化合物がある。

【0006】しかしながら、前記したように架橋剤として機能し得る化合物は種々の構造のものが知られていながら、架橋重合体の用途や単量体の種類によっては必ずしもその性能、構造等の点において、全ての要求に適合する架橋剤が存在しない場合も少なくなかった。例えば、単量体であるビニル化合物と架橋剤との共重合性、架橋剤の溶媒に対する溶解性、架橋後変性する際の安定性等の条件を十分に満たす性能を有する架橋剤が知られていない場合である。この様に目的とする要求に十分に合致しない架橋剤を用いて架橋重合体を合成することを試みた場合、架橋反応が均一に進行しないために架橋剤が有効に利用されず、そのため得られる架橋重合体の強度が不十分であったり、十分に架橋されないため溶媒に可溶なポリマーが多量に生じたり、満足な架橋重合体を得るために必要な架橋剤の量が非常に多くなったりする、といった問題が生じる。特に、架橋剤中のビニル基と単量体の共重合性は重要な要因であり、それぞれのビニル基のいわゆる反応性比が大きく異なると上に挙げたような問題のために所望の架橋重合体は得られない。本明細書において、「単量体と架橋剤の共重合性が良好である」なる表現は、架橋剤のビニル基と単量体のビニル基の、Mayo-Lewis式中で定義される反応性比 r_1 、 r_2 が近い値であり、ポリマー分子鎖に対して架橋点が重合反応の初期から終了までを通じて比較的均一に導入される様な系を意味する。

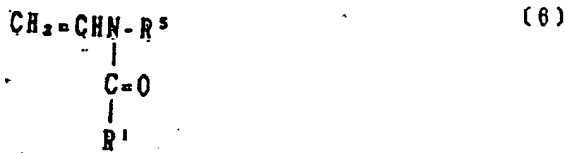
【0007】例えばN-ビニルピロリドンは、重合により親水性ポリマーを与える単量体としてしばしば用いられ、その架橋重合体はヒドロゲルとしてコンタクトレンズ等の用途に好適であるが、このN-ビニルピロリドンの有するビニル基と良好な共重合性を有するビニル基を

もった架橋剤はほとんど知られていなかった。

【0008】また、先に本発明者らは、下記式〔6〕：

【0009】

〔化15〕



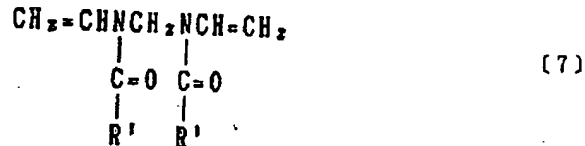
【0010】（式中、 R^1 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、又はメチル基を表わす）で表わされるN-ビニルカルボン酸アミドを主成分とするモノマーを架橋剤の存在下に重合することにより式〔6〕のモノマーに由来する繰り返し単位を構造単位中に50～100モル%（但し、架橋剤に由来する分岐構造は除く）含有する水膨潤性架橋重合体を得られ、この架橋重合体の吸水性樹脂としての性能を評価したところ、電解質水溶液に対して高い吸収率を有する上、当該の架橋重合体が経済的かつ簡便な製造法で製造可能であることを見出し、特願平1-302409号出願として先に特許出願した。すなわち、従来のいわゆる吸水性ポリマーといわれるものの殆どはポリカルボン酸系であり、従ってその吸水能力が水溶液中の電解質濃度溶液に大きく依存する。更に、電解質中に多価金属イオンが存在するとポリマーの分子鎖間のイオン架橋によりその膨潤率が著しく低下する傾向が防ぎ得ない。式〔6〕で表わされるN-ビニルカルボン酸アミドに由来する繰り返し単位を50～100モル%（但し、架橋剤に由来する分岐構造は除く）含有する水膨潤性架橋重合体は、従来の架橋重合体にはない特長を備えた新規な架橋重合体である。即ち、この架橋重合体は、親水性で水膨潤性を有するゲルでありながら、アルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等のある種の有機溶媒にも親和性を有し、これらの溶媒を吸収、膨潤することができる。また、この架橋重合体は溶液中の電解質の影響をほとんど受けないことが分かっていた。そこで、架橋剤として上に挙げたような公知の架橋剤を用いて吸水性樹脂の製造を行なったところ、従来の吸水性樹脂と比較して、特に電解質水溶液に対する吸収率等において非常に優れた性能を有したものが得られた。しかし、N-ビニルカルボン酸アミドと架橋剤との共重合性が必ずしも良好でないために十分に架橋されず、溶媒に可溶なポリマーを生じたり、十分な架橋密度を有する架橋重合体を得るために必要な架橋剤の量が非常に多くなったりするという問題点があった。それ故、この架橋重合体の水膨潤性ゲルとしての性能をより向上させるために、N-ビニルカルボン酸アミドとの共重合性が良好である架橋剤の開発が望まれていた。

【0011】本発明者らは、更に上記問題を解決するために、新規な架橋剤の開発について検討を行ない、下記化学式〔7〕の構造を有するN、N'-メチレンビス

（N-ビニルカルボン酸アミド）が、簡便な方法で製造可能である上、特にN-ビニル化合物を主成分とする架橋重合体の製造における架橋剤として好適であることを見出し、特願平2-23239号出願として先に特許出願した。

【0012】

〔化16〕



【0013】（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。）

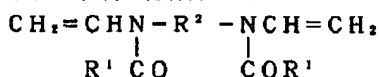
【0014】しかし、式〔7〕の化合物は、N-ビニル化合物との重合性が良好であるため、N-ビニル化合物を主成分とする吸水性樹脂を主な用途とする架橋重合体の製造において、既存の架橋剤を用いて製造した場合と比較して、強度、吸水率等の面において優れた重合体を得られるものの、式〔7〕の分子内にある2個のビニル基が相接近しているため重合中に自己環化反応がおりやすく架橋点を導入するのに効率がよくなかったり、メチレン基の炭素原子にN-ビニル化合物の窒素原子が2個結合している構造のため化学的安定性、例えば耐加水分解性等の面において必ずしも満足すべきものとは言えないなど、より一層の改良が望まれるものであった。

【0015】一方、吸水性樹脂は、その吸水性や保水性を利用して医療、サニタリー、食品工業、農芸、土木等の分野に広く使用されている。何れの場合も膨潤率が大きいことおよびゲル強度の高いことが求められている。従来公知の吸水性樹脂としては、例えばデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリルもしくはアクリルアミド系共重合架橋体の加水分解物、ポリアクリル酸塩系架橋体等が挙げられる。しかし、これらの吸水性樹脂は、何れも高分子電解質系の架橋体であり、従って電解質を含まない水に対しては、優れた膨潤性能を示すものの、血液、尿、水性肥料、セメントスラリー等の電解質を多量に含む水性液体に対しては著しく低い膨潤性しか示さない。この様な現象はイオンの存在下では架橋体の主鎖である高分子電解質の解離が抑えられるため鎖の広がりが小さくなった結果として現れると考えられている。更に多価金属イオンが存在する場合には更に主鎖カルボン酸を介してイオン架橋が起こり、必要以上に架橋密度の高い架橋重合体となることも膨潤率の低下の一因となる。

【0016】この様な欠点を解決すべく、例えば特開昭61-97312号公報には、ヒドロキシエチルセルロースにアクリル酸系化合物等をグラフト重合させた後、加水分解

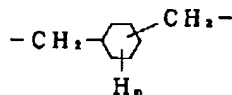
することによりカルボキシル基を連鎖構造単位に含む吸水性樹脂を製造する方法が開示されている。これは高分子電解質主鎖に非イオン性の高分子を導入することによって耐イオン性の吸水性樹脂を得る方法であるが、主鎖の化学的安定性又は製造方法の簡便さの面から必ずしも満足すべき方法とは云い難い。また特開昭60-55011号公報には、(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリル酸系化合物および末端にスルホン酸基を有する(メタ)アクリル系化合物の3種類の化合物をジビニル系化合物の存在下で重合することにより食塩水等の電解質水溶液吸収能の改善された吸水性樹脂の製造方法が開示されている。またN-ビニル化合物を含む水膨潤性架橋重合体が特開昭58-5305号公報に提案されているが何れも、イオン解離強度の比較的に強い解離基を導入して、電解質溶液に対して主鎖の広がりが増えらることを避けようとしているために、実質的に(メタ)アクリルアミド又は、N-ビニル化合物が主成分とはなっており、耐イオン性の高い吸水性樹脂を得るには至っていない。更に、先に述べたように、これらは主鎖が高分子電解質であるために必然的に膨潤ゲル中には多量の電解質を含有しており、その為に保水ゲルは農芸用等の補水材料としては必ずしも充分効果を発揮しているとは言えず、この分野でも高機能を示す材料が求められていた。同様に、これら補水材料はその使用状況から耐光性にも優れた性能が要求されるが、この点についても未だ充分な解決がなされていない。

【0017】また、従来の吸水性樹脂はその名の通り、水を吸収することによりゲル状物を形成するもので*

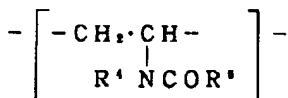


〔式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は炭素数3~10のアルキレン基；基-(CH₂·CHR³·O)-CH₂·CHR³- (式中、R³ は水素原子又はメチル基を示し、nは1~4の整数を示す)；基：

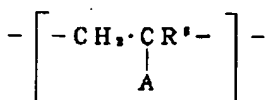
【化18】



(式中、mは0又は4を示す)〕で表わされるビス (N※40



【0024】



【0025】

*あるが、これらの樹脂はアルコール等の有機溶媒には全く膨潤性を示さないため、その用途は吸水及び保水などの目的に限られていた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来の架橋重合体製造用の架橋剤が有する、重合性単量体との共重合性をはじめとするいくつかの課題、特にN-ビニルカルボン酸アミド化合物類を一成分として含む架橋重合体の製造において、単量体との共重合性が良好であり、化学的安定性に優れ、良好な架橋重合体を与えることが出来る架橋剤及びそれから得られる架橋重合体を提供することを目的とする。

【0019】本発明はまた、ポリアクリル酸ソーダ架橋化物に代表される従来公知の吸水性樹脂の有する欠点、特に、金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンの共存する液体(電解質溶液)に対しては吸収能力が著しく低下する点や天然高分子化合物又はその化学修飾物の難点である化学的安定性に欠ける点を改良し、更に、水系のみならずアルコールや他の有機溶媒に対しても吸収能を有し、また、液体の吸収により形成されるゲルの密着性が良く、吸収された水の植物等による再利用性に於いても優れた性能を有する液体吸収剤を開発することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、式

〔1〕：

【0021】

【化17】

〔1〕

※-ビニルカルボン酸アミド)化合物が提供される。

【0022】本発明に従えば、また、(1)式(2)又は(3)で示される単量体繰り返し単位と(ii)式(1')で示される架橋剤繰り返し単位とをモル比〔(1)/(ii)〕で30/70~99.999/0.0001の比率で含んでなる架橋重合体を提供される。

【0023】

【化19】

〔2〕

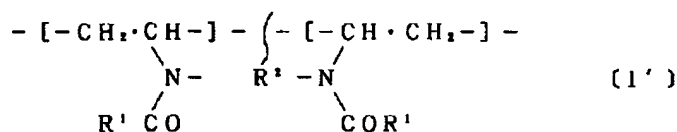
【化20】

〔3〕

【化21】

11

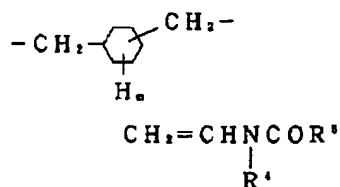
12



【0026】【式中、 R^1 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数3～10のアルキレン基；基 $-(CH_2 \cdot CHR^3 \cdot O) - CH_2 \cdot CHR^3 -$ （式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1～4の整数を示す）；基：

【0027】

【化22】

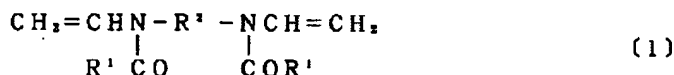


*

(2')

【0031】

【化24】



【0032】（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記定義の通りである。）

【0033】本発明に従えば、更に、式（i）（a）式（2）で示される単量体繰返し単位と（b）式（4）及び／又は式（5）で示される単量体繰返し単位とをモル比〔（a）／（b）〕で30／70～99／1の比で含む単量体※

※繰返し単位と（ii）式（1'）で示される架橋剤繰返し単位とをモル比〔（i）／（ii）〕で30／70～99.9999／0.0001で含んで成る架橋重合体が提供される。

【0034】

【化25】



【0035】

【化26】



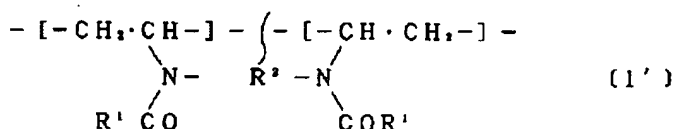
【0036】

【化27】



【0037】

【化28】



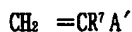
【0038】【式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 は前記定義の通りであり、 R^7 は水素原子又はメチル基を示し、 A' は基 $-COOX$ （式中、 X は水素原子、アルカリ金属、炭素数1～6のアルキル基又は水酸基、ジアルキルアミノ基若しくは第4級アンモニウム基で置換された低級アルキル基を示す）；基 $-CONHY$ （式中、 Y は水素原子又はジアルキルアミノ基、第4級アンモニウム基、ス

ルフォン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基を示す）；シアノ基；2-ケトピロリジニル基；低級アルコキシ基；低級アシル基；低級アシルオキシ基又はスルフォン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基を示し、 M は水素原子、アンモニウム基又はアルカリ金属、 p は0又は1を示すが、 R^7 がメチル基のとき、 A' はシアノ基、2-ケトピロ

13

リジニル基；低級アルコキシ基；低級アシル基；低級アシルオキシ基及びスルホン酸若しくはその塩で置換された低級アルキル基ではない。]

【0039】本発明に従えば、更に、(i) (a) 式〔2'〕で表わされる単量体と(b) 式〔4'〕及び／又は〔5'〕で表わされる単量体と、

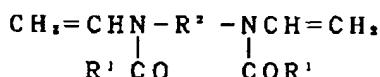


〔4'〕

*



【0041】



【化30】

〔1〕

【0042】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 は前記定義の通りである。)

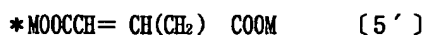
【0043】本発明に従えば、更に、前記した架橋重合体の少なくともいずれか一方を主成分とする水又は有機溶媒に対する液体吸収剤が提供される。

【0044】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の化合物〔1〕は、公知の様々な有機合成反応を用いて合成することができる。例えばN-ビニルカルボン酸アミドを出発物質として用い、適当な脱離基を2個有する化合物と反応させてN-ビニルカルボン酸アミドの窒素原子に結合した水素原子をアルキル基に置換する、いわゆるN-アルキル化反応により合成するルートが簡便である。

【0045】N-ビニルカルボン酸アミドは、例えばアセトアルデヒドとカルボン酸アミド及びアルコールとから、又はN-エチルカルボン酸アミドのアルコール存在下の電気分解で容易に合成されるN-(α -アルコキシエチル)アシルアミドを熱分解することによって合成することができる(特開昭50-76015号公報参照)。或いはアセトアルデヒドとアセトアミドとから合成されるエチリデンビスアセトアミドの熱分解によって合成することもできる(ザ・ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー、第98巻、5996ページ、1976年参照)。

【0046】N-ビニルカルボン酸アミドをN-アルキル化するのに用いる、適当な脱離基を2個有する化合物としては例えばハロゲン化アルキル、p-トルエンスルホン酸エステル(トシレート)、p-プロモベンゼンスルホン酸エステル(プロシレート)、p-ニトロベンゼンスルホン酸エステル(ノシレート)、メタンスルホン酸エステル(メシレート)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル(トリフレート)、ノナフルオロブタンスルホン酸エステル(ノナフレート)等の脱離基を1分子内に2個有する化合物が適しており、好ましくは塩化物、臭化物、トシルエステルであり、特に好ましくはトシルエステルである。かかる本発明の化合物

14



(式中、 R^1 、 A' 、 M 及び p は前記定義の通りである) (ii) 式〔1〕のビス(N-ビニルカルボン酸アミド)化合物とを共重合することから成る上記架橋重合体の製造方法が提供される。

【0040】

【化29】

〔2'〕

の前駆体の例としては、1,3-プロパンジクロライド、1,3-プロパンジプロマイド、1,3-プロパンジオールジトシレート、1,4-ブタンジプロマイド、1,4-ブタンジオールジトシレート、1,10-デカンジオールジトシレート、ジエチレングリコールジクロライド、ジエチレングリコールジトシレート、トリエチレングリコールジトシレート、p-キシリレンジクロライド、1,4-シクロヘキサジメタノールジトシレート等が挙げられる。これらの前駆体のうち、ジハライドは比較的入手が容易なものが多く、さらにトシルエステルについてはポリハライド化合物よりも更に入手が容易なジオール化合物を、トシル塩化物等を用いて公知の方法でトシル化することにより容易に得ることができる。

【0047】これら上記の前駆体(ジハライド、ジトシレート等)とN-ビニルカルボン酸アミドとを用いてN-アルキル化反応を行ない目的の本発明の化合物を得るにはいくつかの方法がある。例えば、水相と有機相が接触するような系中に二つの原料を同時に存在させ、水酸化ナトリウム等の塩基触媒存在下で相間移動触媒を用いて反応させる方法、或いは、あらかじめジメチルホルムアミド等の非プロトン性の極性溶媒中で水酸化ナトリウム等の塩基を用いてN-ビニルカルボン酸アミドの窒素原子に結合した水素原子を引き抜き、アミドをソジオ化したのちにジトシレート化合物を反応させる方法で目的の化合物を得ることができる。

【0048】これまでにN-ビニルカルボン酸アミド化合物は、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチルビニルアセトアミド等が広く知られているが、N-ビニル構造を分子中に2個有する化合物はほとんど知られておらず、特にN-ビニルカルボン酸アミド基を2個有する化合物は先に挙げた本発明者らが本発明に先だって見出し、特願平2-23239号出願として特許出願したメチレンビス(N-ビニルカルボン酸アミド)以外に全く知られていなかった。本発明者らは、ビス(N-ビニルカルボン酸アミド)構造を有する化合物の製造について更に検討を重ねた結果、簡便な方法で

15

N, N' - アルキレンビス (N-ビニルカルボン酸アミド) が製造可能であり、本発明化合物が重合体用架橋剤として優れた性能を有するうえ、先に本発明者らが提案した、N, N' - メチレンビス (N-ビニルカルボン酸アミド) と比較して、架橋効率に優れ、化学的安定性において優れていることをも見出し、本発明を完成するに至った。

【0049】本発明に係る化合物の具体例をあげれば、以下の通りである。

(1) R² が C₃ ~ C₁₀ アルキレン基の例

N, N' - 1, 3-プロピレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 5-ペンチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 6-ヘキシレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 7-ヘプチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 8-オクチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 9-ノニレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 10-デシレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-1, 3-ブタンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2, 5-ヘキサジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2, 4-ペンタンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2-エチル-1, 5-ヘキサジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2-メチル-1, 3-ブタンジアミン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン

N, N' - 1, 3-プロピレンビス (N-ビニルホルムアミド)

16

N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 5-ペンチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 6-ヘキシレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 7-ヘプチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 8-オクチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 9-ノニレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 10-デシレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-1, 3-ブタンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2, 5-ヘキサジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2, 4-ペンタンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2-エチル-1, 5-ヘキサジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2-メチル-1, 3-ブタンジアミン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン

【0050】(2) R² がポリオキシアルキレングリコール鎖の例

N, N' - 3-オキサー-1, 5-ペンチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 3, 6-ジオキサー-1, 8-オクチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 3, 6, 9-トリオキサー-1, 11-ウンデシレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 3, 6, 9, 12-テトラオキサー-1, 14-テトラデシレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 3-オキサー-1, 5-ペンチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 3, 6-ジオキサー-1, 8-オクチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

17

N, N' - 3, 6, 9-トリオキサー-1, 11-ウンデシレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 3, 6, 9, 12-テトラオキサー-1, 14-テトラデシレンビス (N-ビニルホルムアミド)

【0051】 N, N' - 1, 4-ジメチル-3-オキサー-1, 5-ペンチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 4, 7-トリメチル-3, 6-ジオキサー-1, 8-オクチレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 4, 7, 10-テトラメチル-3, 6, 9-トリオキサー-1, 11-ウンデシレンビス (N-ビニルアセトアミド) 10

N, N' - 1, 4, 7, 10, 13-ペンタメチル-3, 6, 9, 12-テトラオキサー-1, 14-テトラデシレンビス (N-ビニルアセトアミド)

N, N' - 1, 4-ジメチル-3-オキサー-1, 5-ペンチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 4, 7-トリメチル-3, 6-ジオキサー-1, 8-オクチレンビス (N-ビニルホルムアミド)

N, N' - 1, 4, 7, 10-テトラメチル-3, 6, 9-トリオキサー-1, 11-ウンデシレンビス (N-ビニルホルムアミド) 20

N, N' - 1, 4, 7, 10, 13-ペンタメチル-3, 6, 9, 12-テトラオキサー-1, 14-テトラデシレンビス (N-ビニルホルムアミド)

【0052】 (3) R² がパラもしくはメタ-キシリレン基の例

パラ-キシリレンビス (N-ビニルアセトアミド)

メタ-キシリレンビス (N-ビニルアセトアミド)

パラ-キシリレンビス (N-ビニルホルムアミド)

メタ-キシリレンビス (N-ビニルホルムアミド) 30

【0053】 (4) R² が1, 3-もしくは1, 4-位にメチレン基を有するシクロヘキサン環の例

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

N, N' - ジホルミル-N, N' - ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン 40

【0054】 本発明の化合物の用途を限定する意図は毛頭ないが、前述の如く本発明の化合物は、架橋重合体を製造するための架橋剤としての用途に適性がある。特にN-ビニル化合物を単量体の一成分とする架橋重合体を製造するための架橋剤としての用途に適性がある。更に好ましくはN-ビニルカルボン酸アミド化合物を主成分とする水膨潤性ゲル(ヒドロゲル)を製造するための架橋剤としての用途である。

【0055】 本発明の架橋剤を用いて架橋重合体を製造するにあたっては、例えばエチレン、酢酸ビニル、アク 50

18

リルアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等、従来公知のあらゆるビニル化合物を用いることが可能であるが、特に好ましくは、用いる単量体の一部又は全部としてN-ビニルカルボン酸アミド及び/又はN-ビニルピロリドンを用いると、従来の架橋重合体にはない特長を備えた新規なゲルを得ることができる。すなわち、親水性で水膨潤性を有するゲルでありながら、アルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等のある種の有機溶媒にも親和性を有し、これらの溶媒を吸収、膨潤することができる。また、従来のいわゆる吸水性ポリマーといわれるもののほとんどはポリカルボン酸系であり、それゆえその吸水能力が水溶液中の電解質濃度溶液に大きく依存する。さらに、電解質中に多価金属イオンが存在するとポリマーの分子鎖間のイオン架橋によりその膨潤率が著しく低下する傾向が防ぎ得ない。これに比較して、特開平1-302409号公報に開示されたように、N-ビニルカルボン酸アミドを単量体に用いて製造されたゲルは溶液中の電解質の影響をほとんど受けないことが分かっていた。しかしながら、上述したようにこれらN-ビニル化合物を単量体として用いた場合にこれらと良好な共重合性を有する架橋剤が今まで知られていなかったために満足なゲル強度を有しながら、十分な架橋密度と、溶媒に対する高い膨潤率を達成することが困難であった。本発明の新規な構造を有する架橋重合体は、ゲル強度、十分な架橋密度、及び溶媒に対する膨潤率を同時に実現するという、従来の架橋剤を用いて合成されたゲルでは達成し得なかった特異な性質を有する。

【0056】 このようにして、本発明によれば、化学的に安定で耐光性にも優れ、水及びアルコール等の有機溶媒に対して優れた吸収能を有し、特に、系内に金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンが共存する液体に対して高い吸水(吸有機溶媒)倍率を発揮し、その結果、自らは膨潤、ゲル化して共存する液体系を非流動化、固化せしめると共に徐放出性、密着性を示す等N-ビニルカルボン酸アミドを主成分とする幹ポリマーを架橋した樹脂の優れた特徴、機能を活かした各種分野で幅広い用途を有する液体吸収剤が提供される。このために、好ましい樹脂は、主鎖の平均重合度が100~500,000であり、架橋密度が1/100~1/500,000である。

【0057】 尚、本発明の液体吸収剤は、上記の如く基本的には水及び有機溶媒を吸収する機能が主体となるが、樹脂に吸収された水又は有機溶媒は外界の状況によっては放出され、この吸収-保持-放出という機能は可逆的である故に、これらの液体について調節機能(例えば、水系を対象とした場合、吸(脱)水、保水、給水、水分調節等)を発揮する。しかも、本発明の樹脂は化学的に安定で耐光性にも優れているため、繰返し何度でも発現可能であると共に樹脂中に保持された水の植物等による再利用性も良く、発芽、発根、生育に対して悪影響を及ぼさない。

【0058】液体を吸収した樹脂はそれ自体は膨潤、ゲル化するが、樹脂が添加された系（液体）は全体として流動性が抑制され、最終的には非流動化、固形化する。従って、添加した系に対しては賦形性を有し、また、非流動化、固形化（賦形）された系は条件に応じて非常に柔軟な状態から或る程度の弾力性を有する成型物まで多様な状態をとることができ、夫々の状態に応じて各種の機能が発揮される。例えば、比較的柔軟な状態では対象物に対して密着性を有し、シーリング性や或る種の粘着性を発揮し、また、弾力性を有する成型物では上記の保水性、給水性等の他に振動や衝撃を吸収し、吸音性を発揮したりする。

【0059】本発明の液体吸収剤は、更に、ゲル中に保持された成分の徐放出性や水の導電性、高比熱性（蓄熱性、保冷、保熱）等の性質も利用可能である。液状の有機化合物の吸収-保持-（徐）放出、非流動化という機能は前記の耐イオン性と共に本発明の吸収剤の大きな特徴の一つであり、従来の吸収剤に無い性能である。

【0060】これらの液体の吸収、放出及び調節機能や徐放出性、添加した系に対する流動性の低下、固形化、賦形性或いは外界に対する密着性、被覆性等の様々な機能は、謂わば、原因と結果、一連の互いに密接に関連する現象を様々な観点から見たもので、その基になる機能は液体の吸収-ゲル化である。従って、本発明に於いては液体吸収剤なる語は、単に液体を吸収するという面のみを狭義に解してはならず、上記の如く架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂の使用の結果（或いは付随して）もたらされる様々な機能、作用、現象をも意味するものである。

【0061】かかる様々な機能（基本的には水及び有機溶媒の吸収剤）は特に、前記式〔2〕のN-ビニルカルボン酸アミド成分を50～100モル%含むホモ又はコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂の使用によってもたらされるが、前記一般式にて示される繰返し単位のa成分（N-ビニルカルボン酸アミド成分）及びb成分（共重合成分）について、夫々モノマーとして代表的なものを具体的に例示すれば、例えば、下記の如きものが挙げられる。

【0062】a成分：N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられ、特にN-ビニルアセトアミドが好ましい。

【0063】b成分：アクリル酸、メタアクリル酸〔以下、総称して（メタ）アクリル酸という〕又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；

【0064】そのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、ステアシルエステル、パルミチルエステル等のアルキルエステル；

【0065】そのヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等のヒドロキシ低級アルキルエステル；

【0066】そのジメチルアミノメチルエステル、ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノプロピルエステル、ジメチルアミノブチルエステル、ジエチルアミノメチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル、ジエチルアミノブチルエステル等の低級アルキルアミノ基で置換された低級アルキルエステル；

【0067】そのトリメチルアンモニオエチルエステルハライド、トリメチルアンモニオプロピルエステルハライド、トリエチルアンモニオエチルエステルハライド、トリエチルアンモニオプロピルエステルハライド等の第4級アンモニウム基で置換された低級アルキルエステル；

【0068】そのアミド；

【0069】そのジメチルアミノメチルアミド、ジメチルアミノエチルアミド、ジメチルアミノプロピルアミド、ジメチルアミノブチルアミド、ジエチルアミノメチルアミド、ジエチルアミノエチルアミド、ジエチルアミノプロピルアミド、ジエチルアミノブチルアミド等の低級アルキルアミノ基で置換されたアミド；

【0070】そのトリメチルアンモニオエチルアミドハライド、トリメチルアンモニオプロピルアミドハライド、トリエチルアンモニオエチルアミドハライド、トリエチルアンモニオプロピルアミドハライド等の第4級アンモニウム基で置換された低級アルキルアミド；

【0071】そのスルフォメチルアミド、スルフォエチルアミド、スルフォプロピルアミド、スルフォブチルアミド、ソジウムスルフォメチルアミド、ソジウムスルフォエチルアミド、ソジウムスルフォプロピルアミド、ソジウムスルフォブチルアミド、カリウムスルフォメチルアミド、カリウムスルフォエチルアミド、カリウムスルフォプロピルアミド、カリウムスルフォブチルアミド等のスルホン酸又はアルカリ金属スルホン酸で置換された低級アルキルアミド等；

【0072】アクリロニトリル；

【0073】N-ビニル-2-ピロリドン；

【0074】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；

【0075】メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン；

【0076】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の低級カルボン酸ビニル；

【0077】アリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム等のアリルスルホン酸又はそれらのアルカリ金属塩；

【0078】マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、マレ

イン酸カリウム、フマル酸、フマル酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム、イタコン酸カリウム等が挙げられる。

【0079】これらの中で特に、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、塩化トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、スルフォプロピルアクリルアミド、スルフォブチルアクリルアミド、ソチウムスルフォプロピルアクリルアミド、ソチウムスルフォブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、酢酸ビニル、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム等が好ましいものとして挙げられる。

【0080】尚、コポリマーの場合、前記の如くa成分は少なくとも50モル%以上含むことが好ましく、これ以下では本発明の吸収剤の特徴である耐イオン性、有機化合物の吸収性、耐光性が十分に発揮されない。共重合組成の好ましい範囲としては吸収する液体の種類、特に共存する溶質の種類、濃度等によって異なるため、一概には言えないが、好ましくはモル比で50~99:1~50である。

【0081】架橋剤としては前記した一般式〔1〕のビス(N-ビニルカルボン酸アミド)化合物を用いるが、その具体的な化合物は前に例示した通りである。

【0082】これらのうち、N, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-1, 6-ヘキシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-1, 10-デシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-3-オキサー-1, 5-ペンチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-3, 6-ジオキサー-1, 8-オクチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-p-キシリレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ジアセチル-N, N'-ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキササン等が特に好ましいものとして挙げられる。

【0083】本発明に従った液体の吸収剤は、更に、1分子中に不飽和基を2個以上有する一般的な架橋剤をビス(N-ビニルカルボン酸アミド)化合物に対しモル比で9以下の割合で上記架橋剤として併用してもよい。そのような、架橋剤の例としては、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の、複数のアクリル基及び/又はメタクリル基を有する化合物、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、ジアリルアミン、トリメリット酸トリアリル、ピロメリット酸テトラアリル等の2個以上のアリル基を有する化合物、その他、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、(メタ)アクリル酸アリル等の、1分子中に不飽和基を2個以上有する化合物である。この様に架橋剤を複数種類組み合わせ用いることがメリットをもたらす原因については明らかではないが、相異なる反応性をもつ単量体とそれぞれ良好な共重合性を有する架橋剤を系内に同時に添加することにより架橋点が均一に導入されるようになるためと推察される。

【0084】架橋剤の使用量としては、(共)重合成分を基準として $2 \times 10^{-4} \sim 1$ モル%、好ましくは $2.5 \times 10^{-4} \sim 0.2$ モル%、特に好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル%の範囲である。因に、架橋剤の使用量が(共)重合成分を基準として1モル%よりも多いときは、得られる樹脂の架橋密度が高くなり過ぎるためにその吸収性能が著しく低下し、一方、 2×10^{-4} モル%よりも少ないときは架橋されない高分子鎖の割合が増し、水や有機溶媒に溶解し易くなるために吸収剤として期待する性能が発揮できないことになる。

【0085】重合プロセスについては必ずしも制限はないが、通常は水溶液重合法、逆相懸濁重合法、逆相乳化重合法等の方法によることが好ましい。例えば、水溶液重合法としては、水又は水と均一に混合可能な親水性有機溶媒或いはこれらの混合溶媒等の溶媒中にモノマー成分、架橋剤を均一に溶解し、真空脱気或いは窒素、炭酸ガス等の不活性ガスによる置換等により系内の溶存酸素を除去した後、重合開始剤を添加して反応させる。重合開始温度は通常 $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 程度であり、反応時間は1~10時間程度である。

【0086】上記親水性有機溶媒の代表的な例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、アセトン、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキサイド等が挙げられる。これらのうち特に、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキサイド等が好ましい。

【0087】また、重合開始剤としては、溶媒中に均一に溶解する過氧化物、有機、無機過酸若しくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系のものが用いられ、それらの代表的な例としては、例えば、下記の如きものが挙げられる。

【0088】 t -ブチルパーオキシド、 t -アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、 t -ブチルヒドロパーオキシド、シクロヘキシルヒドロパーオキシド、テトラリンヒドロパーオキシド、 t -ブチルパーアセテート、 t -ブチルパーベンゾエート、ビス(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート)、2, 2-アゾビス1-ブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せ等が挙げられる。

【0089】これらのうち特に、 t -ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 2-アゾビス1-ブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム若しくは過硫酸アンモニウムの単独又はこれらの過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン若しくはジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せが好ましい。

【0090】重合開始剤の使用量としては、(共)重合成分を基準として0.0005~5モル%、好ましくは0.001~1モル%、特に好ましくは0.005~0.5モル%の範囲である。因に、重合開始剤の使用量が(共)重合成分を基準として5モル%よりも多いときは、主鎖の高分子鎖の重合度が上がり、架橋されない高分子鎖の割合が増し、水や有機溶媒に溶解し易くなるために吸収剤として期待する性能が発揮できない、一方、0.0005モル%よりも少ないときは重合反応の反応率が上がり、残留モノマーの量が増加するという難点がある。

【0091】反応生成物は反応に使用した溶媒を含むゲル状であり、通常は回転式カッター等で粉碎し、更に、加熱、減圧等の方法により溶媒を除去して乾燥、粉碎分級して粒径50 μ m~1mm程度の粉末とする。

【0092】逆相懸濁重合法、逆相乳化重合法としては、水中にモノマー成分、架橋剤を均一に溶解し、これを水と均一に混合しない有機溶媒中に懸濁又は乳化させて重合反応をさせる。重合開始剤としては、必ずしも水溶性のものに限らず有機溶媒中に可溶なものを用いられる。従って、前記のもの以外に、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、

トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素、四塩化水素、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素、アイソパー等の鉱油等も用いられる。

【0093】また、逆相乳化重合法では分散剤として界面活性剤が用いられ、必要に応じて保護コロイドが併用される。それらの代表的な例としては、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等が挙げられる。

【0094】系内の溶存酸素の除去、反応生成物の処理等は前記と同様であり、また、反応条件は必ずしも制限はないが、概ね次の通りである。溶媒使用量；モノマー水溶液と等量~20倍、好ましくは等量~10倍、特に好ましくは等量~5倍、重合開始剤の使用量；モノマー成分を基準として0.0005~5モル%、好ましくは0.001~1モル%、特に好ましくは0.005~0.5モル%、重合開始温度；10~90℃程度、反応時間；1~10時間程度である。

【0095】かくて得られる樹脂の分子構造はN-ビニルカルボン酸アミドのホモポリマー又は他の共重合成分とのコポリマーからなる直鎖状ポリマーが主鎖を形成し、これが架橋剤により架橋された3次元構造を有し、主として分子の大きさ及び架橋の状態、即ち主鎖の分子量及び架橋密度が本発明の液体吸収剤としての機能を大きく支配する。例えば、理屈上は主鎖をできるだけ大きくし、しかも、架橋密度をできるだけ小さくすることにより液体吸収能を大きくすることができるが、液体吸収能には自ら限度があり、また架橋間距離が大きくなれば液体を吸収してできるゲルの物理的強度は著しく低下すると共に、架橋に関与しない分子が多くなり溶解性が高くなる。従って、主鎖の重合度：500,000~100、好ましくは400,000~1,000、特に好ましくは200,000~10,000、また、架橋密度：1/500,000~1/100、好ましくは1/300,000~1/1,000、特に好ましくは1/200,000~1/10,000の範囲であることが重要である。尚、主鎖がコポリマーの場合、共重合成分の反応性の違いによりその構造には若干の違いがあり、例えば、共重合成分としてアクリルアミド、マレイン酸等を用いた場合には反応仕込みモル比にもよるが交互共重合となっていることが多い。また、アクリル酸等を用いた場合にはブロック共重合、酢酸ビニル等の場合にはランダム共重合となっていることが多い。ただ、これらの共重合成分の反応性の違いによる主鎖コポリマーの構造上の違いは、個々の使用例では夫々特徴的な機能が付加されることもあるが、全体としては本発明の液体吸収剤に於いては本質的なものではない。

【0096】本発明の架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂(液体吸収剤)は上記の如く一次的には径50 μ m

～1mm程度の粉末状で得られるが、液体を吸収した状態ではビーズ状或いは分散液、クリーム、糊状粘調物等であり、また、自体成形して紐状、フィルム状、シート状、板状、各種成形物となり、更に種々の基剤（材）と組合せて様々な形状、形態にて用いられる。

【0097】本発明の架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする液体吸収剤は、基本的には前記の如く耐イオン性、化学的安定性、耐光性を伴った水及び有機溶媒に対する優れた吸収機能が主体となるが、液体の吸収、放出及び調節機能や徐放性、添加した系に対する流動性の低下、固化、賦形性或いは外界に対する密着性、シーリング性や一種の粘着性、被覆性、また、弾力性を有する成型物では上記の保水性、給水性等の他に振動や衝撃を吸収し、吸音性を発揮したりする。更に、ゲル中に保持された成分の徐放性や水の導電性、高比熱性（蓄熱性、保冷、保熱）等の性質も利用可能である。

【0098】本発明の液体吸収剤に於いては、特に、従来吸水性ポリマーの代表とされるポリアクリル酸ソーダ架橋化物が吸水すべき液体中に金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンが共存した場合にはその吸水性能が著しく損なわれるという欠点を有するのに対して、イオンの共存の影響を受け難く、従って、塩類を含む水溶液でも吸水性能は殆ど低下しない。また、樹脂中に吸収、保持された水分の植物等による再利用性も良く、発芽、発根、生育に対して悪影響を及ぼさない。かかる特徴を活かした用途として、例えば、一般の農地、山林等は勿論のこと、特に砂漠緑化等比較的塩分の多い土壌或いは組織培養や人工栽培等の無機塩や肥料を含む培地、人工培土での保（給）水剤；衛生用品（おむつ、ナプキン、タンポン）等塩分の多い体液（尿、経血）の吸収剤；コンクリート養生、セメント改質剤等のカルシウム分の多い水の吸収剤；塩化カルシウム系吸湿剤の潮解液の非流動化剤；超微粒子セラミックス製造用の金属塩溶液の分散剤（金属化合物との複合体形成剤）等がある。

【0099】また、本発明の液体吸収剤においては特に、従来吸水性ポリマーの代表とされるポリアクリル酸ソーダ架橋化物の被吸収液が水又は水と一部の低級アルコールなどの混合物に限られるのに対して、水や種々の有機溶媒又はそれらの混合物をも吸収可能である。吸収可能な有機溶媒の代表的なものについて具体的に列挙すれば、例えば、下記の如きものが挙げられるが、これらは一般に比較的極性の高い溶媒と呼ばれているものである。

【0100】メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、シクロペンタノール、アリルアルコール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2-メトキシエタノール、

2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-アミノエタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；フェノール、クレゾール等のフェノール類；その他、ホルムアミド、酢酸、2-ピロリジノン、ジメチルスルフォキシド、ピリジン等であり、更に、単独では吸収性はないが非常に乏しいが混合系とすれば吸収可能となるものとして、例えば、水とN, N-ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、テトラヒドロフラン又はジオキサン等との水-有機溶媒系；エタノール-アセトン、エタノール-クロロホルム、エタノール-ベンゼン、エタノール-酢酸エチル、メタノール-塩化メチレン、酢酸エチル-酢酸等の有機溶媒同士の混合溶媒系が示される。

【0101】本発明の液体吸収剤がこのように広範囲の溶媒を吸収する理由は必ずしも明らかでないが、本発明の液体吸収剤の主成分である架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂と吸収可能な溶媒系との相互作用の強さの尺度として、該溶媒系の極性の高さが考えられる。一般に、溶媒の極性を表す尺度として、誘電率（ ϵ ）、溶解度パラメーター（ δ ）、溶媒極性パラメーター（ E_T 値或いはZ値）などが知られているが、これらのパラメーターにて種々解析した結果、上記有機溶媒はいずれも単一溶媒では E_T 値が45以上であり、また、混合溶媒ではその溶媒系の E_T 値が43以上であり、逆に、この値以下のものでは殆ど吸収されないことが認められた。従って、本発明の液体吸収剤が吸収可能な有機溶媒としては、単一溶媒では E_T 値で45以上、混合溶媒ではその溶媒系の E_T 値が43以上のものと言う事ができる。特に、 E_T 値と吸収性の関係が良く当てはまるのは単一溶媒、混合溶媒いずれの場合も E_T 値50以上、更に好ましくは53以上のものである。

【0102】上記の他にも代表的な用途について具体的に列挙すれば、例えば、下記の如きものが挙げられる。勿論、これらは単なる例示であり、本発明の液体吸収剤の用途としては以下のもののみに限定されるものではなく、上述の機能を活かして種々の分野、製品に非常に広範囲な利用が可能である。食品用品（鮮度保持用品、脱水、保水、給水、水分調節剤）；農園芸用品（土壌改良剤、育苗や培養基材、植生地（植林、砂漠緑化等）の保（給）水剤、種子製剤、凍霜害や結露防止剤（材））；家庭用、建築用吸湿、結露防止、妨滴剤；通信用ケーブル、機器の防水、止水剤（材）等の脱水、保水、給水、水分調節剤；経口、経腸用医薬品、健康食品、飼料添加物、農薬、肥料等に於ける各種徐放製剤；医療用品（貼付剤、粘膜製剤、坐剤）；各種製剤用助剤（結着剤、被覆剤）；トイレタリー衛生用品（紙おむつ、生理用ナプキン、その他の排泄物処理剤）；土木、建築、家庭用、

各種工業用シーリング剤、パテ、ペイント助剤、粘着テープ、塩害や砂塵防止剤（材）；等の密着性、被覆性基剤や助剤；土木用止水剤、土嚢、気孔シールドや鉱山、トンネル、建物や橋脚等の基礎の掘削助剤、潤滑剤；家庭用芳香剤、消臭剤、消火剤、蓄熱剤（保冷、保熱）；電池、電極、センサー部材；帯電防止剤（材）等の電気部品、導電性改良剤（材）；断熱（対流）防止、振動吸収、吸音材、パッキング；化粧品（スクラブ洗顔料、パック剤、香料剤）；コンタクトレンズ洗浄剤等に於ける流動性の低下、固形化、或いは賦形剤。

【0103】本発明の液体吸収剤の具体的な使用方法、使用量は夫々の用途に応じて多少異なるため一概には言えないが、原則的には夫々の用途に於ける一般的、標準的な仕様の態様と大幅に異なることは無い。ただ、その優れた機能、効果の故に従来に無い使用例が期待でき、また、同程度の効果の達成に対して使用量の削減が可能であることは言うまでも無い。

【0104】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0105】例1：N，N′-1，4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）の製造（その1）

N-ビニルアセトアミド6.08g（80mmol）をジメチルホルムアミド30mlに溶解した溶液に、水素化ナトリウム（60%鉱油ディスパーション）4.0g（100mmol）を加えた。激しく発泡してほぼ均一な淡黄色の溶液となり、そこへ1，4-ブタンジプロマイドを4.32g（20mmol）加え、室温で12時間攪拌した。この溶液を減圧下で溶媒留去した後、水30mlを加え、1規定塩酸で中和した。この水層をトルエンで数回抽出し、トルエン層を溶媒留去した。残った無色の液体をシリカゲルカラムで酢酸エチル／n-ヘキサン（100／4体積比）を展開液として精製したのち水から再結晶したところ、融点42℃の白色針状結晶を収率8%で得た。この化合物の諸物性値を表1Bに示す。

【0106】例2：N，N′-1，4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）の製造（その2）

N-ビニルアセトアミド1.02g（12mmol）をジメチルホルムアミド20mlに溶解した溶液に、水素化ナトリウム（60%鉱油ディスパーション）0.50g（13mmol）を加えた。激しく発泡してほぼ均一な淡黄色の溶液となり、そこへ1，4-ブタンジオールトシレート（5mmol）を加え、室温で12時間攪拌した。この溶液を減圧下で

溶媒留去したのち水20mlを加え、1規定塩酸で中和した。この水層をジエチルエーテルで数回抽出し、ジエチルエーテル層を溶媒留去した。残った無色の液体をシリカゲルカラムで酢酸エチル／n-ヘキサン（100／4体積比）を展開液として精製したのち水から再結晶したところ、融点42℃の白色針状結晶を収率83%で得た。この化合物の諸物性値を表1Bに示す。

【0107】例3：N，N′-1，10-デシレンビス（N-ビニルアセトアミド）の製造

例2において、1，4-ブタンジオールジトシレートを1，10-デカンジオールジトシレートに代えた以外は同様の操作を行なった。常温でオイル状の無色の液体を収率63%で得た。この化合物の諸物性値を表1Hに示す。

【0108】例4：N，N′-3-オキサ-1，5-ペンチレンビス（N-ビニルアセトアミド）の製造

例2において、1，4-ブタンジオールジトシレートをジエチレングリコールジトシレートに代えた以外は同様の操作を行なった。常温でオイル状の無色の液体を収率43%で得た。この化合物の諸物性値を表1Iに示す。

【0109】例5：N，N′-3，6-ジオキサ-1，5-ペンチレンビス（N-ビニルアセトアミド）の製造

例2において、1，4-ブタンジオールジトシレートをトリエチレングリコールジトシレートに代えた以外は同様の操作を行なった。常温でオイル状の無色の液体を収率57%で得た。この化合物の諸物性値を表1Jに示す。

【0110】例6：バラキシリレンビス（N-ビニルアセトアミド）の製造

例1において、1，4-ジプロモブタンをバラキシリレンクロライドに代えた以外は同様の操作を行なった。融点121～124℃の白色固体を収率28%で得た。この化合物の諸物性値を表1Oに示す。

【0111】例7：N，N′-ジアセチル-N，N′-ジビニル-1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの製造

例2において、1，4-ブタンジオールジトシレートを1，4-シクロヘキサジメタノールジトシレート（トランス体）に代えた以外は同様の操作を行なった。融点131℃の無色透明の結晶を収率39%で得た。この化合物の諸物性値を表1Qに示す。

【0112】同様に製造したその他のビス（N-ビニルカルボン酸アミド）化合物の物性を表1に示す。

【0113】

【表1】

表1 化合物の物性値 ($R^1 = CH_3$ -)

番号	-R ² -	¹ H-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	¹³ C-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	ir の 吸収波数 (cm ⁻¹)	質量分析の結果 (M/Z)	元素分析結果
1A	-CH ₂ -	7.40 (2H) { 3.66 (4H) 5.74 (2H) { 3.52 (4H) 4.48 (2H) 2.20 (2H) 4.38 (2H) 1.59 (2H)	—	3120 1433 2950 1400 2885 850 1675	43 112 56 121 70 187 88	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 62.83 8.63 13.32 15.22 obs. 62.45 8.79 13.45 15.21
1B	-CH ₂ -	7.40 (2H) { 3.65 (4H) 5.75 (2H) { 3.52 (4H) 4.49 (2H) 2.20 (2H) 4.38 (2H) 1.57 (4H)	169.2 { 41.8 167.9 { 40.8 133.2 { 24.0 131.0 { 22.1 93.9	3120 1625 2950 1433 2895 1398 1675 850	27 70 139 43 84 181 56 98 69 112	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 64.26 8.99 12.49 14.27 obs. 64.10 9.20 12.53 14.17
1C	-CH ₂ -	7.40 (2H) { 3.64 (4H) 5.77 (2H) { 3.52 (4H) 4.51 (2H) 2.20 (2H) 4.37 (2H) 1.7-1.2 (2H)	—	3120 1625 2950 1433 2885 1398 1675 850	27 70 136 43 84 153 56 98 185 69 112 238	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 65.52 9.30 11.75 12.43 obs. 65.18 9.11 11.46 12.25
1D	-CH ₂ -	7.40 (2H) { 3.63 (4H) 5.78 (2H) { 3.51 (4H) 4.53 (2H) 2.20 (2H) 4.36 (2H) 1.7-1.2 (2H)	—	3120 1625 2947 1433 2880 1398 1675 850 725 70	27 84 140 43 98 167 56 112 209 69 126 252	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 66.63 9.59 11.10 12.68 obs. 65.17 9.71 11.12 13.00
1E	-CH ₂ -	7.41 (2H) { 3.61 (4H) 5.78 (2H) { 3.50 (4H) 4.56 (2H) 2.20 (2H) 4.34 (2H) 1.7-1.2 (10H)	—	3120 1433 2947 1397 2880 845 1675 725 1625	27 84 154 43 98 181 56 112 223 69 126 266 70 140	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 67.63 9.84 10.32 12.01 obs. 67.32 9.99 10.40 12.29

○ n. m. r. データ中 { 7.60 等の表記は、一価の¹Hまたは¹³Cが複数の化学シフト値を示すことを表す。
5.83

[0114]

[表2]

表1 化合物の物性値 ($R^1 = CH_3$ -)

番号	-R ² -	¹ H-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	¹³ C-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	ir の 吸収波数 (cm ⁻¹)	質量分析の結果 (M/Z)	元素分析結果
1F	-CH ₂ -	7.41 (2H) { 3.61 (4H) 5.80 (2H) { 3.44 (4H) 4.58 (2H) 2.20 (2H) 4.34 (2H) 1.7-1.2 (12H)	—	3120 1432 2945 1397 2870 845 1675 725 1625	27 84 154 43 98 168 56 112 195 69 126 237 70 140 280	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 68.53 10.06 9.98 11.41 obs. 68.55 10.10 10.71 11.18
1G	-CH ₂ -	7.43 (2H) { 3.60 (4H) 5.81 (2H) { 3.48 (4H) 4.56 (2H) 2.21 (2H) 4.33 (2H) 1.7-1.2 (10H)	—	3120 1432 2940 1395 2865 845 1680 725 1625	27 84 154 251 43 98 168 294 56 112 182 69 126 209 70 140	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 69.35 10.27 9.51 10.87 obs. 69.49 10.39 9.54 10.58
1H	-CH ₂ -	7.41 (2H) { 3.60 (4H) 5.81 (2H) { 3.48 (4H) 4.57 (2H) 2.21 (2H) 4.33 (2H) 1.7-1.2 (16H)	169.3 { 42.2 26.5 169.0 { 41.1 22.1 133.8 { 29.4 131.2 { 29.3 93.6 { 27.0	3120 1432 2940 1395 2880 845 1680 725 1625	43 112 182 265 56 126 196 308 70 140 210 84 154 223 98 168	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 70.09 10.46 9.88 10.37 obs. 70.07 10.55 9.86 10.42
1I	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	7.44 (2H) { 3.61 (4H) 5.75 (2H) { 3.58 (4H) 4.59 (2H) 2.21 (2H) 4.39 (2H)	169.5 { 34.6 { 44.8 169.4 { 33.1 { 41.6 133.7 { 27.6 { 22.6 131.0 { 26.3 { 22.1	3120 1425 2960 1387 2880 1120 1675 855 1630	15 69 98 155 27 70 100 197 43 85 112 240 56 86 143 241	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 59.98 8.39 11.06 19.97 obs. 59.23 8.45 12.20 20.12
1J	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	7.46 (2H) { 3.63 (4H) 5.79 (2H) { 3.58 (2H) 4.65 (2H) 2.20 (2H) 4.39 (2H)	170.1 { 70.9 { 22.5 169.4 { 70.4 { 22.1 133.7 { 67.5 131.1 { 67.4 94.6 { 44.8 83.1 { 41.5	3120 1425 2960 1387 2880 1120 1675 855 1630	15 70 112 186 27 85 130 199 43 86 142 241 56 98 144 284 69 100 156	(C ₁₁ H ₁₄ O ₂) C H N O calc. 59.14 8.51 9.85 22.51 obs. 58.91 8.58 9.63 22.87

○ n. m. r. データ中 { 7.60 等の表記は、一価の¹Hまたは¹³Cが複数の化学シフト値を示すことを表す。
5.83

[0115]

[表3]

表1 化合物の物性値 (R' = CH₃ -)

番号	-R'-	¹ H-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	¹³ C-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	ir の 吸収波数 (cm ⁻¹)	質量分析の結果 (M/Z)	元素分析結果 (C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₂)
1 K		7.47 (2H) 3.84 (4H) 6.84 (2H) 3.59 (2H) 4.59 (2H) 2.21 (2H) 4.38 (2H)	170.4 (94.6, 67.5, 22.5) 169.5 (93.2, 67.1, 22.0) 133.7 (71.5, 44.8) 131.1 (71.0, 43.5)	3120 1485 2960 1387 2880 1120 1675 855 1630	15 85 130 188 27 86 142 200 43 98 144 243 56 100 156 285 69 112 158 328 70 114 185	calc. 58.52 8.59 8.53 24.36 obs. 58.38 8.58 8.28 24.77
1 L		7.44 (2H) 3.9-3.8 (2H) 6.75 (2H) 3.7-3.55 (2H) 4.59 (2H) 2.21 (2H) 4.38 (2H) 1.8-1.0 (2H)	—	3120 1425 2960 1385 2880 1120 1675 855 1630	15 70 114 183 27 84 125 225 43 98 128 268 45 100 156 289 56 112 170	calc. 62.66 9.01 10.44 17.89 obs. 61.96 9.11 10.89 18.04
1 M		7.45 (2H) 3.9-3.8 (2H) 6.77 (2H) 3.7-3.55 (2H) 4.62 (2H) 2.21 (2H) 4.40 (2H) 1.2-1.0 (2H)	—	3120 1425 2960 1385 2880 1120 1675 855 1630	15 84 128 184 27 98 142 186 43 100 156 241 45 112 138 283 56 114 170 335 70 128 172	calc. 62.55 8.26 8.38 19.60 obs. 62.28 9.23 8.52 20.02
1 N		7.46 (2H) 3.9-3.8 (2H) 6.78 (2H) 3.7-3.55 (2H) 4.64 (2H) 2.21 (2H) 4.39 (2H) 1.2-1.0 (2H)	—	3120 1425 2960 1385 2880 1130 1675 855 1630	15 98 156 214 27 100 158 228 43 112 170 230 45 114 172 242 56 126 184 299 70 128 185 341 84 142 200 384	calc. 62.47 9.44 7.28 20.80 obs. 61.84 9.68 6.98 21.50
1 O		7.60 (2H) 2.30 (2H) 6.83 (2H) 2.14 (2H) 7.11 (4H) 4.83 (2H) 4.72 (2H) 4.34-4.29 (4H)	169.8 (127.3, 48.4) 169.5 (127.0, 45.1) 136.2 (125.8, 22.4) 135.6 (95.3, 22.0) 134.7 (95.2) 133.2 (94.6) 131.7	3125 1388 2945 1200 1675 1022 1622 844 1428	43 56 91 92 272	calc. 70.56 7.40 10.29 11.75 obs. 70.81 7.19 10.13 11.89

○ n. m. r. データ中 $\begin{matrix} 7.60 \\ 6.83 \end{matrix}$ 等の表記は、一種の¹Hまたは¹³Cが複数の化学シフト値を示すことを意味する。

[0116]

[表4]

表1 化合物の物性値 (R' = CH₃ -)

番号	-R'-	¹ H-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	¹³ C-n.m.r. の 化学シフト値 (ppm)	ir の 吸収波数 (cm ⁻¹)	質量分析の結果 (M/Z)	元素分析結果 (C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₂)
1 P		7.60 (2H) 4.35-4.29 (4H) 6.84 (2H) 2.30 (2H) 7.11 (4H) 2.14 (2H) 4.83 (2H) 4.74 (2H)	—	3125 1428 2945 1385 1675 1020 1622 845	43 272 56 81 92	calc. 70.56 7.40 10.29 11.75 obs. 70.63 7.25 10.44 11.98
1 Q		7.45 (2H) 3.50 (2H) 6.76 (2H) 2.21 (2H) 4.43 (2H) 1.9-0.9 (10H) 4.33 (2H)	169.7 (58.1) 133.8 (35.4) 131.6 (30.5) 94.1 (30.3) 50.9 (22.5) 47.1 (22.2)	3130 1620 2945 1422 2850 1390 1668 832	43 235 56 278 183 279 194	calc. 69.03 9.41 10.06 11.49 obs. 69.41 9.59 9.92 11.18
1 R		7.45 (2H) 3.52 (2H) 6.76 (2H) 2.21 (2H) 4.44 (2H) 1.9-0.9 (10H) 4.31 (2H)	—	3130 1620 2945 1420 2850 1390 1670 832	43 235 56 278 183 279 194	calc. 69.03 9.41 10.06 11.49 obs. 68.60 9.26 10.23 11.91

○ n. m. r. データ中 $\begin{matrix} 7.60 \\ 6.83 \end{matrix}$ 等の表記は、一種の¹Hまたは¹³Cが複数の化学シフト値を示すことを意味する。

【0117】例8：N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

30℃に保った浴中、窒素の導入管と温度計、排気管を備えた三口の 200mlセパラブルフラスコ中で、N-ビニルアセトアミド40g、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) 2.0mgを水 150gに溶解し、1リットル/分で系内に窒素を約30分導入して脱気した。その後、脱気水10mlに溶解した2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 120mgを加え、12時間静置した。得られたゲルをミンサーで裁断し、アセトンで洗浄したのち80℃で12時間真空乾燥した。得られ

た乾燥ゲルは水、エタノール、ジメチルホルムアミド等に膨潤し、なおかつ可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0118】例9：N, N' - 1, 10-デシレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

例8において、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) に代えて、N, N' - 1, 10-デシレンビス (N-ビニルアセトアミド) を用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0119】例10：N, N' - 3-オキサー - 1, 5-ペ

ンチレンブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

例8において、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) に代えて、N, N' - 3-オキサ-1, 5-ペンチレンブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0120】例11: N, N' - 3, 6-ジオキサ-1, 8-オクチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

例8において、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) に代えて、N, N' - 3, 6-ジオキサ-1, 8-オクチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0121】例12: N, N' - パラ-キシリレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

例8において、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) に代えて、N, N' - パラ-キシリレンビス (N-ビニルアセトアミド) を用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0122】例13: N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

例8において、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) に代えて、N, N' - ジアセチル-N, N' - ジビニル-1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0123】例14: N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、水/シクロヘキサンの逆相懸濁重合によるポリ (N-ビニルアセトアミド) の架橋重合体の製造

40℃に保った浴中、窒素の導入管と温度計、排気管を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコ中で、N-ビニルアセトアミド 120g、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) 120mg、ヒドロキシエチルセルロース (フジケミカル社製) 2.4gをイオン交換水 180gに溶解し、1リットル/分で系内に窒素を約1時間導入して脱気した。別に、予め脱気したシクロヘキサン300gにソルピタンモノステアレート 0.6gを分散させ、約40℃に加温して溶解したのち、先の水溶液

が入ったセパラブルフラスコへ窒素下を保ちながら移送した。その後、脱気水10mlに溶解した2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 360mgを加え、300rpmで6時間攪拌した。加温・攪拌終了後、内容物をろ別し固形分を80℃で12時間真空乾燥した。得られた乾燥微粒子は粒径 100~500 μmのビーズ状で水に対する可溶部が10重量%未満の良好なゲルであった。

【0124】例15: N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) を架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニルホルムアミド) の架橋重合体の製造

40℃に保った浴中、窒素の導入管と温度計、排気管を備えた三つ口の 200mlセパラブルフラスコ中で、N-ビニルホルムアミド40g、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) 8.0mg を水 150gに溶解し、1リットル/分で系内に窒素を約30分導入して脱気する。その後、脱気水10mlに溶解した2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 120mgを加え、12時間静置する。得られたゲルをミンサーで裁断し、アセトンで洗浄したのち80℃で12時間真空乾燥する。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0125】例16: N, N' - 1, 4-ブチレンビスNVAを架橋剤として用いた、ポリ (N-ビニル-2-ビロリドン) の架橋重合体の製造

例15において、N-ビニルアセトアミドに代えて、N-ビニルビロリドンを用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0126】例17: N, N' - 1, 4-ブチレンビスNVAを架橋剤として用いた、N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ共重合ゲルの製造

例8において、N-ビニルアセトアミド40gに代えて、N-ビニルアセトアミド36gとアクリル酸ソーダ4gの混合物を用いた以外は同様の操作を行なった。得られた乾燥ゲルは可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0127】例18: N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) とN, N' - メチレンビスアクリルアミドを架橋剤として用いた、

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ三元共重合ゲルの製造

30℃に保った浴中、窒素の導入管と温度計、排気管を備えた三つ口の 200mlセパラブルフラスコ中で、N-ビニルアセトアミド16.8g、アクリル酸ソーダ15.2gと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ8g、N, N' - 1, 4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) 1.0mg、N, N' - メチレンビスアクリルアミド 1.0mgを水 150gに溶解し、1リットル/分で系内に窒素を約30分導入して脱気する。その後、脱気水

35

36

10mlに溶解した2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩 120mgを加え、12時間静置する。得られたゲルをミンサーで裁断し、アセトンで洗浄したのち80℃で12時間真空乾燥する。得られた乾燥ゲルは水、エタノール、ジメチルホルムアミド等に膨潤し、なおかつ可溶部のない、ゲルの形状を保ったものであった。

【0128】比較例1

例8において、N, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)に代えて、N, N'-メチレンビスアクリルアミドを用いた以外は同様の操作を行なった。得られたポリマーは水に可溶であった。

【0129】比較例2

例8において、N, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)に代えて、N, N'-メチレンビス(N-ビニルアセトアミド)を用いた以外は同様の操作を行なった。得られたポリマーは水に可溶であった。

【0130】比較例3

例8において、N-ビニルアセトアミド40gに代えて、N-ビニルアセトアミド7.4gとアクリル酸ソーダ32.6gの混合物を用いた以外は同様の操作を行なった。得られたポリマーは水に可溶であった。

【0131】比較例4

例17においてさらに、N, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)に代えて、N, N'-メチレンビスアクリルアミドを用いた以外は同様の操作を行なった。得られたポリマーは水に可溶であった。

【0132】例19：ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの有機溶媒に対する膨潤率

例8で製造されたポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲル*

*の、各種有機溶媒に対する膨潤率を表2に示す。比較例としてポリアクリル酸ソーダゲルの膨潤率を同表中に示す。膨潤率は、各溶媒 200mlに32~100メッシュに粉碎したゲル 0.5gを分散させ、2時間静置したのち200メッシュの金網でろ過し、膨潤したゲルの重量を秤量して求めた。但し、膨潤率は次の式で与えられる。

【0133】膨潤率 = (膨潤したゲルの重量 - 乾燥ゲルの重量) / (乾燥ゲルの重量)

【0134】

【表5】

表2. ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの有機溶媒に対する膨潤率

溶 媒	ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲル	ポリ(アクリル酸ソーダ)ゲル (比較例)
メタノール	5.4	0.3
エタノール	5.3	0.4
2-プロパノール	5.6	0.3
ジメチルホルムアミド	3.2	0.5

【0135】例20：ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの電解質水溶液に対する膨潤率

例19と同様の方法を用いて測定したポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの各種電解質水溶液に対する膨潤率を表3に示す。比較例としてポリアクリル酸ソーダゲルの膨潤率を同表中に示す。

【0136】

【表6】

表3. ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの電解質水溶液に対する膨潤率

電解質	濃 度 (wt%)	ポリ(N-ビニルアセトアミド) ゲルの膨潤率	ポリ(アクリル酸ソーダ)の 膨潤率 (比較例)
なし	-	6.0	8.10
NaCl	0.9	6.0	3.3
NaCl	2.7 (飽和)	4.3	5
Ca(OH) ₂	0.16 (飽和)	6.0	3
人工尿	*)	6.0	2.9

【0137】*) 人工尿の組成(人工尿1リットル中の成分量)

尿素: 20g、塩化ナトリウム: 8.2g、硫酸カリウム: 2.04g、

硫酸マグネシウム: 1.14g、塩化カルシウム: 0.64g。

【0138】例21：ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの膨潤状態での耐候性

例8で製造されたポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの、膨潤状態での耐候性を評価した結果を表4に示す。

比較例としてポリアクリル酸ソーダゲルの耐候性評価結果を同表中に示す。耐候性の評価は以下に行なった。

【0139】・耐候性の評価(UV照射試験)

100ml ビーカー中にゲルを100~400mg秤取し、イオン交換水で膨潤させたのち、100V、15WのUVランプの30cm下に静置した。一定時間後、ゲルの膨潤率を測定した。

【0140】

【表7】

表4. ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲルの膨潤状態での耐候性(紫外線照射による膨潤率の変化)

照射時間	ポリ(N-ビニルアセトアミド)ゲル	ポリ(アクリル酸ソーダ)ゲル (比較例)
照射前	60	320
1.7 h	59	590
3.0 h	60	水に溶解
2.0 h	61	水に溶解

【0141】例22

ガラス製反応容器に水 750 g を入れ、N-ビニルアセトアミド 200 g (2.4 mol)、架橋剤としてN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド) 1.0 g を加えて溶解し、30℃の恒温槽中に予め窒素ガスにて溶存酸素を除去した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.4 g を水49.6 g に溶解した液を加え、窒素流通下に16時間反応させた。ゲル状の反応生成物を取り出し、細分した後アセトンにて脱水し、105℃で5時間乾燥した。乾燥物を粉碎、分級して48~100メッシュの製品を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0142】例23

N-ビニルアセトアミドから同重量のN-ビニルホルムアミドに変えた他は例22と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は19,000、架橋密度は1/19,000であった。

【0143】例24

N-ビニルアセトアミドから同重量のN-メチル-N-ビニルホルムアミドに変えた他は例22と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は19,000、架橋密度は1/19,000であった。

【0144】例25

N-ビニルアセトアミドから同重量のN-メチル-N-ビニルアセトアミドに変えた他は例22と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は15,000、架橋密度は1/14,000であった。

【0145】例26

N-ビニルアセトアミド 200 g からN-ビニルアセトアミド 160 g (1.88 mol) およびアクリル酸ナトリウム40 g (0.43 mol) に変えた他は例22と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は22,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0146】例27~49

非重合モノマー成分のアクリル酸ナトリウムに変えて同重量の種々の共重合モノマー成分を用いた他は例26と全く同様に反応させ、樹脂を得た。これらを纏めて表5に示す。

【0147】

【表8】

表 5

ポリマー No.	モノマー(mol)	架橋ポリマー	
		平均重合度	架橋密度
27	B ₁ 0.37	21,000	1/15000
28	B ₂ 0.52	19,000	1/16000
29	B ₃ 0.35	17,000	1/15000
30	B ₄ 0.31	18,000	1/15000
31	B ₅ 0.28	15,000	1/15000
32	B ₆ 0.37	20,000	1/15000
33	B ₇ 0.35	18,000	1/15000
34	B ₈ 0.35	18,000	1/15000
35	B ₉ 0.32	17,000	1/15000
36	B ₁₀ 0.56	20,000	1/16000
37	B ₁₁ 0.56	19,000	1/16000
38	B ₁₂ 0.19	18,000	1/14000
39	B ₁₃ 0.18	19,000	1/14000
40	B ₁₄ 0.75	22,000	1/18000
41	B ₁₅ 0.56	20,000	1/16000
42	B ₁₆ 0.52	20,000	1/16000
43	B ₁₇ 0.52	21,000	1/16000
44	B ₁₈ 0.69	25,000	1/17000
45	B ₁₉ 0.56	20,000	1/16000
46	B ₂₀ 0.28	14,000	1/15000
47	B ₂₁ 0.36	18,000	1/15000
48	B ₂₂ 0.25	14,000	1/14000
49	B ₂₃ 0.25	14,000	1/14000

【0148】例50

架橋剤としてN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド) から同モル量のN, N'-ヘキシレンビス(N-ビニルアセトアミド) に変えた他は例26と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は18,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0149】例51~55

架橋剤としてN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド) に変えて同モル量の種々の架橋剤を用いた他は例26と全く同様に反応させ、樹脂を得た。これらを纏めて表6に示す。

【0150】

【表9】

39
表 6

No	架橋剤(mmol)	架 橋 ポ リ マ ー	
		平均重合度	架 橋 密 度
51	C ₁ 6.6	18,000	1/16000
52	C ₂ 6.6	21,000	1/16000
53	C ₃ 6.6	19,000	1/16000
54	C ₄ 6.6	20,000	1/16000
55	C ₅ 6.6	18,000	1/16000

【0151】例56

モノマーとしてN-ビニルアセトアミド 150 g (1.76mol) およびアクリル酸ナトリウム50 g (0.53mol)、架橋剤としてN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド) 1.0 g および重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩0.29 g に変えた他は例26と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0152】例57~63

重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩に変えて種々の重合開始剤を用いた他は例56と全く同様に反応させ、樹脂を得た。これらを纏めて表7に示す。

【0153】

【表10】

表 7

No	開始剤(mol%)	架 橋 ポ リ マ ー	
		平均重合度	架 橋 密 度
57	D ₁ 0.045	22,000	1/16000
58	D ₂ 0.077	19,000	1/16000
59	D ₃ 0.073	20,000	1/16000
60	D ₄ 0.513	20,000	1/16000
61	D ₅ 0.077	19,000	1/16000
62	D ₆ 0.077	20,000	1/16000
63	D ₇ 0.077	21,000	1/16000

【0154】例64

架橋剤としてN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)を24mgに減らし、N, N'-メチレンビスアクリルアミド5mgを加えた他は例50と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0155】例65

モノマーとしてN-ビニルアセトアミド98 g (1.15mol) およびアクリル酸ナトリウム 107 g (1.14mol)、架橋剤としてN, N'-1, 4-ブチレンビスアクリルアミド

11mgを用いた他は例56と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0156】例66

ガラス製反応容器に水 250 g を入れ、N-ビニルアセトアミド98 g (1.15mol)、アクリル酸ソーダ 107 g (1.14 mol)、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド11mg及びN, N'-1, 4-ブチレンビスアクリルアミド15mgを加えて溶解し、更に、n-ヘキサン1000 g 及びソルビタンモノパルミテート20 g を加えて30℃の恒温槽中にて激しい攪拌下に予め窒素ガスにて溶存酸素を除去した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.4 g を水49.6 g に溶解した液を加え、窒素流通下に16時間反応させた。溶媒に分散状態の粒状の反応生成物を取り出し、ろ別した後105℃で5時間乾燥した。乾燥物を分級して48~100メッシュの製品を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0157】例67

界面活性剤として同量のソルビタンモノステアレートに変えた他は例66と全く同様に反応させて樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0158】例68

モノマーとしてN-ビニルアセトアミドのみを 250 g 用いた他は例66と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0159】例69

界面活性剤成分としてソルビタンモノパルミテートの代わりに同量のソルビタンモノステアレートを用いた他は例68と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/16,000であった。

【0160】比較例5

架橋剤のN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)を7 g 用いた他は例22と全く同様に反応させて樹脂Xを得た。この樹脂の平均重合度は18,000、架橋密度は1/75であった。

【0161】比較例6

架橋剤のN, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)を 0.5mg用いた他は例22と全く同様に反応させて樹脂Yを得た。この樹脂の平均重合度は19,000、架橋密度は1/1,050,000であった。

【0162】比較例7

モノマーとしてN-ビニルアセトアミド50 g (0.59mol) およびアクリル酸ナトリウム 150 g (1.60mol) を用いた他は例22と全く同様に反応させ、樹脂Zを得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/15,000であった。

【0163】なお、表5、表6及び表7のモノマー、架

41

42

橋剤及び開始剤は以下の通りである。モノマー

B₁ : メタクリル酸ナトリウム、B₂ : メチルアクリレート、B₃ : エチルアクリレート、B₄ : プチルアクリレート、B₅ : メタクリル酸プチル、B₆ : ヒドロキシエチルアクリレート、B₇ : ヒドロキシエチルメタクリレート、B₈ : ヒドロキシプロピルアクリレート、B₉ : ヒドロキシプロピルメタクリレート、B₁₀ : アクリルアミド、B₁₁ : ジメチルアミノエチルメタクリレート、B₁₂ : ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロライド4級塩、B₁₃ : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、B₁₄ : アクリロニトリル、B₁₅ : メチルビニルケトン、B₁₆ : エチルビニルケトン、B₁₇ : 酢酸ビニル、B₁₈ : メチルビニルエーテル、B₁₉ : エチルビニルエーテル、B₂₀ : アリルスルホン酸ナトリウム、B₂₁ : N-ビニル-2-ピロリドン、B₂₂ : マイレン酸ナトリウム、B₂₃ : イタコン酸ナトリウム

【0164】架橋剤

C₁ : エチレングリコールジアクリレート、C₂ : エチレングリコールジメタクリレート、C₃ : ジエチレングリコールジアクリレート、C₄ : ジエチレングリコールジメタクリレート、C₅ : ジビニルベンゼン

【0165】開始剤

D₁ : 過硫酸カリウム、D₂ : 過硫酸アンモニウム、D₃ : 過硫酸ナトリウム、D₄ : 過酸化水素、D₅ : 過硫酸アンモニウム/トリエタノールアミン、D₆ : 過硫酸アンモニウム/亜硫酸ナトリウム、D₇ : 過硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム

【0166】(性能試験) 試験例1 (水溶液の吸収)

被吸収液 200mlに攪拌下に吸収性樹脂 500mgを徐々に添加し、樹脂が液中に充分に分散した後攪拌を止め、2時間静置後 200メッシュの篩いを用いて、吸液して膨潤ゲル化した樹脂をろ過し、篩い上の樹脂(ゲル)の重量を測定した。

吸収能 = (ゲル化した樹脂の重量 - 樹脂の重量) / 樹脂の重量

【0167】被吸収液の種類

A : 食塩水溶液(0.9%生理食塩水)

B : 無機塩、有機物混合水溶液(人尿相当液) NaCl 0.79%、K₂SO₄ 0.20%、MgSO₄ 0.11%、CaCl₂ · 2H₂O 0.08%、Urea 1.94%

C-a : 塩化カルシウム水溶液(10%)

b : " (飽和水溶液)

c : 水酸化カルシウム水溶液(飽和水溶液)

結果を纏めて表8~表11に示す。

【0168】

【表11】

表 8

No.	生理食塩水 (g/g)	混合塩水溶液 (g/g)
22	7.7	7.0
23	7.6	6.9
24	7.1	6.5
25	7.3	6.6
26	9.6	8.7
27	9.5	8.6
28	7.2	6.6
29	7.0	6.4
30	6.9	6.3
31	6.8	6.2
32	7.3	6.7
33	7.3	6.6
34	7.0	6.6
35	6.9	6.5
36	6.8	6.9
37	7.3	6.5
38	7.8	7.1
39	10.0	9.1

【0169】

【表12】

表 9

No.	生理食塩水 (g/g)	混合塩水溶液 (g/g)
40	6.9	6.3
41	7.0	6.2
42	8.6	6.1
43	7.0	6.4
44	6.8	6.3
45	7.1	6.5
46	7.5	6.9
47	7.6	7.0
48	8.9	8.1
49	8.6	8.0
50	9.5	8.7
51	9.4	8.6
52	9.5	8.7

【0170】

50 【表13】

43
表 10

No.	生理食塩水 (g/g)	混合塩水溶液 (g/g)
53	9 8	8 8
54	9 5	8 6
55	9 4	8 9
56	9 7	8 8
57	8 5	7 8
58	8 5	7 7
59	8 6	7 9
60	8 9	8 1
61	9 8	9 0
62	9 1	8 3
63	9 0	8 2
64	1 0 0	9 2
65	1 0 8	9 5
66	1 0 6	9 8
67	1 0 0	9 1
68	8 2	7 3
69	8 0	7 0
X	—	3
Y	—	溶解し測定不能
Z	—	3 3

10

20

*

表 11

No.	0.17% Ca(OH) ₂	10% CaCl ₂	飽和 CaCl ₂
22	7 3 倍	5 1 倍	2 9 倍
55	6 2 倍	3 4 倍	1 5 倍
65	4 8 倍	2 9 倍	1 倍
X	3 倍	3 倍	—
Y	溶解し測定不能	溶解し測定不能	溶解し測定不能
Z	—	5 倍	1 倍

【0172】試験例2 (有機溶媒の吸収)

被吸収液50mlに吸収性樹脂 100mgを添加し、時々攪拌しながら室温で樹脂が吸液して膨潤ゲル化する状況を肉眼観察した。吸液性の良いものは30分～数時間でゲル化するが、吸液性のないものは1週間経過後も樹脂は略白色の粉末状の儘であった。吸収性能の判定は1日以内にゲル化したものを○、速度は遅いがゲル化するもの○、1週間経過後もゲル化しないものを×として、各溶媒のE_r値と共に表12及び表13 (単一溶媒) 並びに表14 (混合溶媒) に示す。尚、1日以上～数日間でゲル化するものは実質的に皆無であった。表15～表17の略号は以下の通

40 りである。

【0173】HFIP: 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール

THF: テトラヒドロフラン

DMSO: ジメチルスルフォキシド

NMP: N-メチルピロリジノン

DMF: N, N-ジメチルホルムアミド

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

【0174】

【表15】

50

45
表 12

溶 媒	吸収性	E _r
H F I P	◎	85.3
水	◎	69.1
フェノール	◎	61.4
p-クレゾール	◎	60.8
グリセリン	◎	57
ホルムアミド	◎	56.6
グリコール	◎	56.3
メタノール	◎	55.5
トリメチレングリコール	◎	54.9
プロピレングリコール	◎	54.1
1, 4-ブタンジオール	◎	53.5
トリエチレングリコール	◎	53.5
1, 3-ブタンジオール	◎	52.8
2-メトキシエタノール	◎	52.3
アリルアルコール	◎	52.1
N-メチルアセトアミド	○	52
エタノール	◎	51.9
2-アミノエタノール	◎	51.8
2, 3-ブタンジオール	◎	51.8
酢 酸	◎	51.2
2-エトキシエタノール	◎	51
1-プロパノール	◎	50.7
1-ブタノール	○	50.2
2-ブトキシエタノール	◎	50.2
アセト酢酸エチル	×	49.4
アミルアルコール	×	49.1

10

20

30

46
表 13

溶 媒	吸収性	E _r
イソアミルアルコール	◎	49
1-ヘキサノール	○	48.8
イソプロピルアルコール	○	48.6
イソブチルアルコール	◎	48.6
2-ピロリジノン	◎	48.3
1-オクタノール	×	48.3
2-ブタノール	◎	47.1
シクロペンタノール	◎	47
アセトニトリル	○	46
DMSO	◎	45
NMP	×	44.1
DMF	×	43.8
DMAc	×	43.7
アセトン	×	42.2
ニトロベンゼン	×	42
塩化メチレン	×	41.1
ピリジン	×	40.2
クロロホルム	×	39.1
酢酸エチル	×	39.1
THF	×	37.4
クロルベンゼン	×	36.8
1, 4-ジオキサン	×	36.3
ジエチルアミン	×	35.4
ベンゼン	×	34.5
トリエチルアミン	×	33.3
シクロヘキサン	×	32.1

【0175】

【表16】

【0176】

【表17】

表 14

溶 媒	溶媒組成	吸収性	E _r
水-ジオキサン	0:100	×	36
	10:90	×	46
	30:70	◎	51
	50:50	◎	54
	100:0	◎	63
エタノール-アセトン	0:100	×	42
	10:90	×	47
	50:50	◎	51
	100:0	◎	52
クロロホルム-エタノール	0:100	◎	52
	12:88	◎	51
	50:50	◎	48
	60:40	◎	47
	70:30	◎	46
	80:20	◎	46
	90:10	◎	44
	100:0	×	39
メタノール-塩化メチレン	0:100	×	41
	4:96	×	46
	9:91	◎	48
	39:61	◎	51
	100:0	◎	56
水-アセトン	0:100	×	42
	20:80	×	48
	40:60	×	51
	50:50	×	52
	60:40	◎	53
	100:0	◎	63
水-THF	0:100	×	37
	40:60	×	48
	80:20	◎	51
	100:0	◎	63

【0177】使用例1

本発明の樹脂による吸水ゲル中の水は植物により再利用可能であり、その水は徐々に放出され、しかも、単なる水のみならず実用的な濃度の肥料水溶液や他の無機、有機のイオン成分を含む水の吸水-放出（給水）が出来るので、施肥、土壌改良、人工培地等に利用出来るのは勿論のこと、特に、水の不便な山中での植林や造成地等の砂塵防止緑化等に於ける幼苗、芝等の移植或いは砂漠等の緑化の際の保水/給水等に便利である。因に、従来市販の所謂吸水製樹脂はイオン成分を含む水の吸水率が極端に低く、また、予めイオンを含まない水でゲル化してもゲル中の水の植物による利用性も悪く、時に葉害が生じることがあるので上記の如き利用は困難である。以下に、代表的な例を示し具体的に説明する。

【0178】供試樹脂:

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）、架橋密度；約1/1

6,000)

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダー架橋化物（モノマーモル比；50:50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）及びN, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/17,000)

C) ポリアクリル酸ソーダー架橋化物（主鎖平均重合度；約60,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/10,000)

D) 寒天

【0179】生育に対する影響

1) 一群のシャーレ（径10cm）に蒸留水に供試樹脂又は寒天を夫々1重量%添加して均一に混合して調製したゲルを入れ、その上に夫々食用エビ及びレタスの種子を置床し温室内に静置して発芽、発根及び生育に対する影響を調査した。供試樹脂A)のゲルでは比較対象のため用いた寒天ゲルと発芽、発根及び生育の状況に有為差は認められず、また、供試樹脂B)のゲルでは発芽が若干遅れた

が生育上は特に問題はなかった。一方、供試樹脂C)のゲルでは発根及び発芽が著しく阻害され、生育も非常に悪かった。

【0180】2) 一群のポット(径15cm)に供試樹脂を夫々1重量%添加して均一に混合した砂を一定量詰めて小麦の種子を播種し、温室内に静置して毎日灌水し、途中間引きをして播種後5週間経過し、標準苗の草丈が約10cm程度になった頃最後の給水をし、そのまま断水放置して苗の萎凋状況を調査した。供試樹脂A)を混入したポットでは断水後9日目より萎凋が始まり、供試樹脂B)を混入したポットでは断水後7日目より萎凋が始まった。一方、供試樹脂C)を混入したポットでは断水後4日目より萎凋が始まり、樹脂無添加の砂では断水後3日目より萎凋が始まった。

【0181】3) 一群のポット(径15cm)に供試樹脂を夫々1重量%添加して均一に混合した培土(火山灰土/砂1:1混合土)を一定量詰め、きうりの幼苗(本葉3枚、草丈15~20cm)を移植し、移植後1度だけ灌水をして以後そのまま10日間断水放置して苗の活着状況を調査した。供試樹脂A)を混入したポットでは移植苗は全て活着し、供試樹脂B)を混入したポットも大部分が活着したが、樹脂無添加のポットでは大部分が枯死又はそれに近い状態であった。また、供試樹脂C)を混入したポットでは2/3近くが枯死又はそれに近い状態であり、残った苗も萎凋していた。

【0182】4) 一群のポット(径15cm)に供試樹脂を夫々1重量%添加して均一に混合した培土(火山灰土/砂1:1混合土)を一定量詰め、下記の組成の肥耕液を灌水した後トマトの幼苗(本葉2枚、草丈10~15cm)を移植し、活着及び生育に対する影響を調査した。

NH_4NO_3 58ppm、 NaNO_3 74ppm、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2ppm、 $\text{Fe} \cdot \text{EDTA}$ 18ppm、 KNO_3 58ppm、 KH_2PO_4 38ppm、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 52ppm、

供試樹脂A)を混入したポットでは樹脂無添加のポットと活着及び生育の状況に有為差は認められず、移植苗は全て旺盛な生育状況を示し、供試樹脂B)を混入したポットも大部分が活着し、旺盛な生育状況を示した。一方、供試樹脂C)を混入したポットでは2週間経過後大部分が枯死又はそれに近い状態であった。

【0183】使用例2

反応成分(金属イオン、酸化物等)を含む水溶液又は懸濁液を本発明の樹脂と接触させると、該水溶液を含むゲルが生成し、これを乾燥後加熱焼成することにより樹脂成分が分解酸化し、架橋化ポリマーのマトリックス中に取り込まれていた成分(金属酸化物)が数nm程度の微細粒子として得られる。加熱焼成を非酸化的雰囲気で行えば樹脂成分中の炭素との混合物又は反応物の微細粒子が得られる。また、塩化アルミニウムの如く加熱により気化する成分でも、その水溶液を一旦ゲル化した後水酸化アンモニウムと反応させてゲル中にて水酸化アルミニウ

ムに転換し、これを加熱焼成すれば良い。更に、一部のアルミナゾルやシリカゾルは数nm程度の微細粒子として水中に懸濁しているが、金属イオン等の溶解成分と同様に吸水ゲルとしてポリマーのマトリックス中に取り込むことが出来る。一方、粉末以外のセラミックス物品を得るには、吸水ゲルを成形してから加熱焼成すれば良い。この場合は微細な粉末粒子を得る場合とは逆に強固な凝結を起こさせる必要があるため、場合に応じて加熱焼成時の温度を高く、時間も長くする必要がある。何れの場合もイオンを含む水溶液又はコロイド溶液をそのまま吸収してゲル化する能力を有する本発明の樹脂の利用により実現可能となるものである。以下に、代表的な例について具体的に説明する。

【0184】供試樹脂：ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物(主鎖平均重合度：約20,000、架橋剤：N, N'-1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、架橋密度：約1/16,000)

【0185】1) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 10gを水25mlに溶解し、これに供試樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、充分な乾燥後アルミナ製ルツボに入れてアルゴン気流中にて約6時間で1000℃に昇温し、更に、6時間、1000℃に加熱して焼成した。冷却後内容物を取り出し、比表面積sA(BET法)、 α 化率(X線回折法)、メディアン粒子径 d_{50} (遠心沈降法)を測定したところ、sA:20(5) m^2/g 、 α 化率:95(90)%, d_{50} :0.2(1) μ であり、加熱による凝結は殆ど認められなかった。尚、()の値は樹脂を使用しなかった場合の測定値である。上記に更に、 d_{50} :0.05 μ の α -アルミナ微粒子を10mg添加して同様の試験をしたところ、sA:18(3) m^2/g 、 α 化率:100(95)%, d_{50} :0.2(1) μ であった。尚、()の値は何れも樹脂を使用しなかった場合の測定値である。

【0186】2) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13gを水25mlに溶解し、これに供試樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、更に、28%アンモニア水溶液20mlを添加した。アンモニア水溶液の添加により当初透明であったゲルは白濁したが、これを乾燥後アルミナ製ルツボに入れてアルゴン気流中で約6時間で1000℃に昇温し、更に6時間加熱焼成した。得られた粉末の物性はsA:95 m^2/g 、 α 化率:41%であったが、105℃にて5時間再加熱したところsA:20 m^2/g 、 α 化率:99%以上、 d_{50} :0.1 μ の粉末が得られた。

【0187】3) ベーマイト1.6g、 α -アルミナ(d_{50} :0.05 μ)20mg、68%硝酸0.1gを水18mlに加えてアルミナゾルを調製し、これに樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、これを乾燥後アルミナ製ルツボに入れてアルゴン気流中にて約6時間で1000℃に昇温し、更に6時間加熱焼成した。得られた粉末の物性はsA:39 m^2/g 、 α 化率:92%、 d_{50} :0.08 μ であっ

だ。

【0188】4) 20%SiO₂コロイド液 7.1gに樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、これを乾燥後炭化珪素製ルツポに入れてアルゴン気流中にて約7時間で1500℃に昇温し、更に約1時間 150℃に加熱して焼成した。得られた粉末の物性は $sA: 5\text{ m}^2/\text{g}$ 、X線回折法の固定相： $\beta\text{-Si}$ 単相、 $d_{50}: 0.5\mu$ であった。

【0189】5) 上記3)と同様に調製したゲルを十分に練り注射器にて約700 μ の針を通して押し出して糸状とし、これを乾燥後マッフル炉にて空気中で約1分間1300℃に加熱して焼成し、太さ200 μ の糸状アルミナを得た。

【0190】使用例3

一般にコンクリート又はモルタル製品の強度はセメント組成物の水セメント比に左右される。つまり水量をできるかぎり少なくした方が打設・硬化後の強度は増加することが知られている。しかし、実際の現場では水量を減少させることはセメント組成物の流動性を低下させ、すなわち作業性の低下につながるため水セメント比にはおのずと下限がある。これを解決するために減水剤が使用されており、ある程度の強度はだせるが未だ満足するにいたっていない。コンクリート及びモルタル組成物の余剰水はブリージング水として打設後のコンクリート及びモルタル上に浮き出る。このためコンクリート及びモルタル上部は水セメント比が大きくなり上部に行くにつれて強度が低下する。また、ブリージング水はこれがなくなれば次の工程に進めないため工期を長くする。そこで吸収剤を用いて余剰水を取り、かつ吸水したゲルがコンクリート内部で水を徐々に放出し、内部湿潤養生をする方法が提案されているが、現在市販の吸水剤はイオン成分、特にカルシウムイオンなどの多価イオン成分を含む水溶液をほとんど吸収しないため十分な効果が発揮できない。ところが、本発明の樹脂は吸収性能表から明らかなようにセメントの主成分である水酸化カルシウム飽和水溶液でさえ吸収し、上記の如き利用が可能である。

【0191】また、本発明の樹脂を配合してなるセメント組成物は、硬化時の急激なドライアウトを起こしにくく、湿潤養生効果により亀裂の発生を防止し強度の向上をもたらすとともに寸法変化率が向上する。加えて、コンクリート及びモルタル組成物に混合する使用方法の他に本発明の樹脂を用いた吸収シートを作成し、打設後のコンクリート及びモルタル上にかぶせる方法もある。この方法はブリージング水を吸収シートが吸収し、かつ打設面に密着しているため湿潤養生効果により強度が上昇する。

【0192】また、本発明の樹脂を配合したモルタル組成物を硬化させることにより、ゲル化した部分が空隙として残り結果としてモルタルの密度を下げる（モルタルの軽量化）ことも可能である。ちなみに、現在市販の吸

水剤では多価イオン成分を含む水溶液をほとんど吸収しないためモルタル中の空隙は少なく、上記の如き利用は困難である。何れの場合も飽和水酸化カルシウム水溶液を吸収する能力を有する本発明の樹脂を利用することにより効果が発揮されるものである。

【0193】1) 普通ポルトランドセメント（日本セメント製）300kg、水道水 225kg、細骨材 670.6kg及び粗骨材1031.1kgの配合のコンクリート組成物に供試樹脂（A）、（B）及び（C）をそれぞれ600gを混和した。混練り時間を4分とする以外は JISA 1138「試験室におけるコンクリートの作り方」に準じて作製し、ブリージング量、ブリージング率を JIS A 1123に準じて測定し、また圧縮強度を JIS A 1108に準じて測定した。それぞれの結果を表15に示した。

【0194】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）、架橋密度；約1/16,000）

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）及びN, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/17,000）

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例として表15に併記した。

【0195】

【表18】

表 15

樹脂	ブリージング率 %	圧 縮 強 度 (kgf/cm ²)	
		7 日 後	28 日 後
A	0.00	260	330
B	0.00	256	315
C	3.71	211	242
比較例	3.81	209	244

【0196】本発明の樹脂を混和することにより、明らかにブリージングは低減され、また圧縮強度も向上した。

【0197】2) 普通ポルトランドセメント（日本セメント製）3000g、水道水1500g及び細骨材6000gを配合したモルタル組成物に供試樹脂（A）、（B）及び（C）をそれぞれ6.0gを混和混練りし、長さ変化率は JIS A 1129に基づき測定した。それぞれの結果を表16に示した。

【0198】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）、架橋密度；約1/1

6,000)

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物(モノマーモル比; 50/50、主鎖平均重合度; 約20,000、架橋剤; N, N' - 1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、架橋密度; 約1/17,000)

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例として表16に併記した。

【0199】

【表19】

表 16

樹脂	長さ変化率(×10 ⁻⁴)	
	保存期間1週間	保存期間4週間
A	-1.6	-9.1
B	-2.0	-9.3
C	-4.5	-15.6
比較例	-4.1	-14.6

【0200】本発明の樹脂を混和することにより、明らかに長さ変化率は低減された。

【0201】3) 供試樹脂(A)、(B)及び(C)をそれぞれ不織布の上に均一に26.5g/m² 散布し、その上にまた不織布をのせる。この吸収シートを打設後のコンクリート上にかぶせ供試体を作製する。このコンクリートの配合は普通ポルトランドセメント(日本セメント製) 300kg/m³、水道水 225kg/m³、細骨材 670.6kg/m³ 及び粗骨材1031.1kg/m³ であり、JIS A 1138に準じて作製した。この供試体は材令7日で脱型し吸収シートはそのままとし、材令28日と91日の圧縮強度をJIS A 1108に準じて測定した。それぞれの結果を表17に示した。

【0202】供試樹脂:

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物(主鎖平均重合度; 約20,000、架橋剤; N, N' - 1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、架橋密度; 約1/16,000)

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物(モノマーモル比; 50/50、主鎖平均重合度; 約20,000、架橋剤; N, N' - 1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)及びN, N' -メチレンビスアクリルアミド、架橋密度; 約1/17,000)

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例として表17に併記した。

【0203】

【表20】

表 17

樹脂	圧縮強度(kgf/cm ²)	
	28日後	91日後
A	319	305
B	310	300
C	243	219
比較例	240	222

10

【0204】本発明の樹脂を用いて作成した吸収シートは明らかに圧縮強度を向上させた。

【0205】4) 普通ポルトランドセメント(日本セメント製) 3000g、水道水1500g及び細骨材6000gの配合のモルタル組成物に供試樹脂(A)、(B)及び(C)をそれぞれ12g混和混練りし、材令7日の密度を測定した。それぞれの結果を表18に示す。

【0206】供試樹脂:

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物(主鎖平均重合度; 約20,000、架橋剤; N, N' - 1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、架橋密度; 約1/16,000)

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物(モノマーモル比; 50/50、主鎖平均重合度; 約20,000、架橋剤; N, N' - 1, 4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)及びN, N' -メチレンビスアクリルアミド、架橋密度; 約1/17,000)

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例として表18に併記した。

【0207】

【表21】

表 18

樹脂	密度 g/cm ³
A	1.83
B	1.71
C	2.03
比較例	2.04

【0208】本発明の吸収剤を混和することにより、明らかにモルタルの軽量化ができた。

【0209】使用例4

本発明の樹脂は、カルシウムイオンを多量に含む水溶液においてもその吸収率が大幅に低下することがない。そのため、本発明の樹脂を配合してなる吸湿剤は、吸湿の結果生じる塩化カルシウム潮解液を多量に吸収し、樹脂のゲル化によって吸湿剤全体が非流動化する。その結

50

果、他の物質を汚染することもない。ちなみに、従来市販の所謂吸水性樹脂は、特にカルシウムイオンのような多価イオンを含む水溶液の吸水率は極端に低下するので上記の如き用途には適していない。以下に代表的な例を示す。

【0210】塩化カルシウムの粉碎物（200MESH 通過品）100gに本発明の樹脂(A)を5g、10g、50gずつ添加し、それぞれ機械的に混合して吸湿剤1、2及び3を得た。塩化カルシウムの粉碎物（200MESH 通過品）100gに本発明の樹脂(B)を10g添加し、機械的に混合して吸湿剤4を得た。塩化カルシウムの粉碎物（200MESH 通過品）100gに樹脂(C)を50g添加し、機械的に混合して吸湿剤5を得た。塩化カルシウムの粉碎物（200MESH 通過品）単独を吸湿剤6とした。

【0211】上記調合で得られた吸湿剤50gそれぞれを恒温恒湿槽（温度30℃、湿度95%）内に放置し、吸湿後*

表 19

		吸 湿 剤					
		1	2	3	4	5	6
重 量 変 化	1日後	102	101	131	103	100	97
	2日後	132	133	146	132	131	128
	3日後	148	145	170	149	146	147
	4日後	165	166	189	170	168	169
	5日後	188	186	214	191	187	185
5日後吸湿倍率 (g/g)		3.7	3.7	4.1	3.8	3.7	3.7
吸湿後の性状		固-状 流動性 なし	固-状 流動性 なし	固-状 流動性 なし	固-状 流動性 なし	液状 流動性 あり	液状 流動性 あり

【0214】本発明の樹脂を添加することにより明らかに吸湿剤の流動性はなくなった。

【0215】使用例5

本発明の樹脂は、塩類を多く含む体液（尿・経血）に対しても吸水率がほとんど低下しないため、紙おむつ、ナプキン等の衛生用品に利用できる。従来市販の所謂吸水性樹脂に対し、本発明の樹脂を配合してなる紙おむつは尿の吸水容量が大きく、その結果、同量の尿を吸収するのに必要な樹脂の量を低減できるため、上記用途により適した体液吸収剤といえる。衛生用品の基本的な形は1. 液透過性表面シート、2. 吸収層（高分子吸収体、綿状パルプ等）、3. 通気性防水シートである。この中で本発明の樹脂は吸収層に使用される。この吸収層の形は数多くあるが代表的なものは不織布に樹脂を散布したもの、樹脂を不織布ではさんだものがあげられる。これらに近い形で吸収能の測定をした。吸水能の測定方法を以下に示す。

【0216】供試樹脂 (A)、(B)、(C) 及び(D)をそれ

*の重量測定、形態変化を観察した。その結果を表19に示す。

【0212】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）、架橋密度；約1/16,000）

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）及びN, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/17,000）

C) 市販の吸水性樹脂「ダイヤウェットS-II」

【0213】

【表22】

ぞれ0.4gを165×60mmのテッシュペーパーの上に均一に散布し、その上に更に1枚テッシュペーパーをのせ、軽く押さえて水をスプレーする（スプレー量は適量とする）。約140℃に加熱したエンボスローラで押さえる。エンボスローラだけでは、乾燥が不十分なため80℃で2時間真空乾燥する。このシートを金網上に置き、液温を30℃にした人工尿に浸漬する。1時間後シートを金網ごと取り出し、45°に傾け1分間水切り後重量を秤量する。それぞれの結果を表20に示した。

【0217】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）、架橋密度；約1/16,000）

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-1, 4-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）及びN, N'-メチレンビスア

- グリルアミド、架橋密度；約1/17,000)
 C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」
 D) 市販の吸水性樹脂「ダイヤウェットS-II」
 【0218】
 【表23】

表 20

樹 脂	吸 水 量 g/シート
A	22
B	38
C	18
D	14

10

 フロントページの続き

- | | | | | |
|--|-------------|--|-----|--------|
| (51) Int. Cl. ⁵
C08F 226/02 | 識別記号
MNL | 庁内整理番号
7242-4J | F I | 技術表示箇所 |
| (72)発明者 丸茂 国臣
大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式
会社大分研究所内 | | (72)発明者 細田 喜一
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社化学品研究所内 | | |